HAL
open science

Frittage ultra-rapide naturel : chauffage par micro-ondes et par induction

Audrey Guyon

To cite this version:

Audrey Guyon. Frittage ultra-rapide naturel : chauffage par micro-ondes et par induction. Matériaux. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI087 . tel-01203343

HAL Id: tel-01203343

https://theses.hal.science/tel-01203343

Submitted on 22 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Audrey GUYON

préparée au sein du **Laboratoire SIMAP**
dans **l'École Doctorale I-MEP²**

Frittage Ultra-rapide Naturel : Chauffage par micro-ondes et par induction

Thèse soutenue publiquement le **11 juillet 2013**,
devant le jury composé de :

Mme Anne LERICHE
Professeur à l'Université de Valenciennes, LMCPA-UVHC, Présidente

M. Thierry GROSDIDIER
Professeur à l'université de Lorraine, LEM3, Rapporteur

M. Francis CAMBIER
Professeur à l'Université de Mons, BCRC Mons, Rapporteur

M. Jean-Marc CHAIX
Directeur de Recherche CNRS Grenoble, SIMaP, Directeur de thèse

M. Claude Paul CARRY
Professeur à l'UJF Grenoble, SIMAP, Co-Directeur de thèse

M. Lionel BONNEAU
Ingénieur, société BAIKOWSKI, Membre

M. Didier BOUVARD
Professeur à Grenoble INP, SIMAP, Invité

REMERCIEMENTS

Cette thèse de doctorat s'est déroulée entre octobre 2009 et octobre 2012, avec une soutenance en juillet 2013, au sein du laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP), UMR 5266 CNRS/Grenoble INP/UJF. Cette étude sur le frittage ultrarapide naturel a pu être effectuée grâce au Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche qui a financé en partie cette thèse en m'accordant une Bourse Ministérielle de type contrat doctoral avec enseignement.

A l'issue de ces trois années, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifesté à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « *l'apprenti-chercheur* ».

J'aimerais tout d'abord remercier les trois personnes qui ont suivies avec attention mes travaux pendant ces trois années, parmi lesquels se trouvent mes directeurs de thèse : M. Jean-Marc CHAIX, chercheur CNRS et directeur de thèse, M. Paul CARRY, Professeur à l'UJF et co-directeur de thèse, et M. Didier BOUVARD, Professeur à Grenoble INP. Je tiens à les remercier pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me choisissant pour travailler sur ce sujet de thèse, pour leurs multiples conseils et pour toutes les heures qu'ils ont consacrées à diriger cette recherche. J'aimerais également leur dire à quel point j'ai apprécié leur grande disponibilité, leurs qualités humaines, leur optimisme et leur compréhension tout au long de ce travail doctoral, autant d'éléments qui ont fait de ces trois années de thèse un moment fort agréable.

J'aimerais aussi exprimer ma reconnaissance envers Jean-Marc Chaix et Paul Carry qui, grâce à leur flexibilité, leur patience et leur disponibilité, m'ont permis de conjuguer le commencement de mon nouvel emploi avec la rédaction de mon manuscrit de thèse. Grâce à leurs encouragements et leur soutien constant, j'ai pu aller au bout de la rédaction du manuscrit en parallèle de mon nouveau poste.

Je tiens également à les remercier, ainsi que M. Michel PONS, actuel directeur du laboratoire SIMaP, pour leur accueil et les moyens mis à ma disposition pour la réalisation de ces travaux.

Pour leur lecture attentive et leur analyse critique de ce mémoire de thèse, ainsi que pour l'honneur qu'ils m'ont fait de prendre part à mon jury de thèse, je souhaite exprimer toute ma gratitude à Mme Anne LERICHE, M. Thierry GROSDIDIER, M. Francis CAMBIER, M. Lionel BONNEAU et M. Didier BOUVARD.

Je voudrais aussi dire un immense merci à toutes les nombreuses personnes qui ont partagé mon quotidien et contribué de près ou de loin à ces travaux au cours de ces trois années de thèse :

- l'assistance technique : Alain DOMEYNE, Jean-Jacques FRANCIOSI, Roman REBOUD, Colin PARLIER, Charles JOSSEROND, Jean-Louis CHEMIN, Franck PELLOUX et Gilles BOUTET pour leur aide précieuse lors de la conception du four de frittage par induction, la maintenance des équipements, les nombreux dépannages ou tout simplement pour leur salut amical et nos nombreux échanges.

- l'équipe du CMTC, et tout particulièrement Rachel MARTIN, Frédéric CHARLOT, Francine ROUSSEL et Stéphane COINDEAU pour m'avoir fait bénéficier de leur expertise en caractérisation, et surtout pour leur professionnalisme et leur grande gentillesse. Merci Rachel pour avoir rendu les séances de MEB-FEG très sympathiques par nos longues discussions techniques mais aussi concernant la vie de tous les jours.

- les sympathiques et dévoués agents des services administratifs du laboratoire SIMaP, de l'école PHELMA (ex-ENSEEG) et de l'Ecole Doctorale I-MEP², en particulier Nathalie LOMBARDO, Claire THOMASSON, Claude GHIOTTI, mais aussi Nadine THIEBLEMONT, Jacqueline CUOQ et Augustine ALESSIO pour leur amabilité... même lors des demandes urgentes et aussi parfois complexes !

- l'ensemble du personnel du laboratoire SIMaP, de l'école PHELMA (ex-ENSEEG), de l'école Polytech et du CIES.

- les équipes d'enseignants m'ayant accueilli avec sympathie, apporté d'utiles conseils et accompagné au cours de mon monitorat : Jacques GUINDET (merci d'avoir accepté d'être mon tuteur et pour le temps que tu as passé à rédiger consciencieusement chaque rapport annuel pour le CIES...), Sandrine BRICE-PROFETA, Joséphine GUINDET, Catherine TASSIN, Paul CARRY, Céline DARIE, etc ...et tous les moniteurs avec qui j'ai pu échanger au cours de ces trois ans.

Je voudrais aussi souligner que toutes ces personnes ont également contribué à rendre ces trois années (et même un peu plus !) de travail doctoral fort agréable par leur gentillesse et leur humour.

La dernière année de ma thèse a également été ponctuée par mon nouvel emploi au sein de l'entreprise SINTERTECH SAS où je travaille désormais depuis novembre 2012.

Je tiens à remercier toute l'équipe pour m'avoir fait confiance et m'avoir embauchée avant que ma thèse soit terminée. J'aimerais exprimer ma reconnaissance envers le directeur des trois usines Sintertech, Mr Pierre Galletti, pour son intérêt pour mon travail de thèse et ses félicitations.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude envers toutes les personnes de l'entreprise qui m'ont encouragées dont Marie-Hélène Charbonneau, Vincent Bonnefoy, Raphaël Zintilini, Agnès Prato, Jacques Dallard, Jean-Marc Martinez, Jean-Pierre Gravier, Jean-Luc Ebroussard, Yves Faucherand, Alain Kieffer, Doris Marion, Florence Lescarret, Bianca Gonzalez et tous les autres, mais aussi Laurent Milesi, Silvestre Perez et Jean-Claude Grosjean qui m'ont gentiment surnommée Doc35 (ils auraient pu m'appeler aussi petits pieds !) et qui ont toujours réussi à me faire sourire quand j'étais stressée !!

Ces trois années ont également été l'occasion de lier des amitiés : Mathilde, Thomas, Jean-Jean alias le blond, Thibault, Coralie, Claire, Jochen, Christophe, Roman…que de bons souvenirs de moments passés avec eux, au laboratoire ou en dehors !!!

Puis ensuite, il y a eu les petits « jeunes » qui se sont intégrés à l'équipe et ont su apprivoiser le doctorant en rédaction !!! Je pense à Jérémy, Edouard, Lionel, Nicolas, Adrien, Maelig, Mathieu, Leslie….qui, il faut le dire, assurent une belle relève de joyeux lurons !!

Une petite pensée en particulier quand même pour mes voisins de bureau, Jean-Jean, Mathilde et Thibault qui m'ont supporté lorsque je chantais dans le bureau ou tentais de leur apprendre les gestes de certaines danses !!!

Puis il y a les amis de longues dates : Pauline, qui a toujours su m'écouter et être là pour moi ainsi que Guillaume, qui m'a toujours soutenu dans mes études et qui a fait le déplacement pour ma soutenance de thèse, supportant la fille stressée que je suis !!!

Je ne ferai pas de longs discours mais toutes ces amitiés restent chères à mes yeux…

Enfin, je voudrais terminer ces remerciements par une pensée toute particulière à ma famille et à mes proches :

- mes sœurs Aurélie, Maëva et Emmanuelle avec qui j'ai passé de longues heures au téléphone et qui ont toujours su trouver les mots juste pour m'encourager…
- ma petite maman, qui a toujours été d'un grand réconfort et qui a toujours su sans le savoir nous montrer qu'il fallait être des battantes, car elle-même est une femme forte,
- mon petit papa, qui m'a également encouragé et m'a aussi appris qu'il ne fallait rien lâcher,
- mon neveu Matthias, un petit bonhomme de 3ans et demi qui a été très très attentif lors de la répétition que j'ai faite la veille et nous a fait mourir de rire !!

Je voulais également les remercier de tous s'être déplacé pour être là le jour de la soutenance malgré les impératifs de chacun !

J'ai également au moment de la rédaction de ces remerciements, une petite pensée pour mes grands-parents maternels (Michel et Nadine) et paternels (André et Gabrielle), qui je pense sont fiers de leurs petits enfants…

Même s'il n'a malheureusement pas vu l'aboutissement à un an près, j'aimerais remercier une personne très chère qui est malheureusement partie trop vite…Jean-Marc a toujours été présent et a toujours eu de petites pensées et des petits mots encourageants pour me soutenir tout au long de ces années d'études loin de la famille…Est-ce un signe, la soutenance a eu lieu un an après exactement sa disparition…

Merci à tous…

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION…….....9

CHAPITRE A : FRITTAGE : TECHNIQUES DE CHAUFFAGE ULTRARAPIDES ET MATERIAUX……..11

CONTEXTE……..15

I. TECHNIQUES DE CHAUFFAGE ULTRARAPIDES……..19

1. *Principe du chauffage par micro-ondes*
2. *Principe du chauffage par induction*

II. CHAUFFAGE ET FRITTAGE DES MATERIAUX ETUDIES……..33

1. *Frittage conventionnel et ultrarapide de matériaux céramiques : les composites alumine-zircone*
2. *Frittage conventionnel et ultrarapide de matériaux métalliques : cas du nickel*

CHAPITRE B : MATERIAUX ETUDIES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES……...81

I. POUDRES ET MISE EN FORME……..85

1. *Matériaux étudiés : propriétés, applications*
2. *Caractérisation des poudres et des matériaux frittés*
3. *Mise en forme des comprimés*

II. TECHNIQUES DE FRITTAGE……103

1. *Méthodologie d'étude du frittage*
2. *Chauffage conventionnel :dilatométrie et énergie d'activation*
3. *Equipement micro-ondes*
4. *Equipement de frittage par induction*
5. *Mesures de température de surface*

CHAPITRE C : FRITTAGE MICRO-ONDES VS. CONVENTIONNEL……..123

I. FRITTAGE CONVENTIONNEL ET ENERGIE D'ACTIVATION……127

1. *Frittage conventionnel*
2. *Energies d'activation apparentes pour le frittage*

II. FRITTAGE PAR MICRO-ONDES……..139

1. *Chauffage*
2. *Densification*
3. *Microstructures*

III. DISCUSSION, CONCLUSION ET PERSPECTIVES……..167

1. *Chauffage des composites Al_2O_3-ZrO_2*
2. *Densification et microstructures des composites Al_2O_3-ZrO_2*
3. *Perspectives*

CHAPITRE D : FRITTAGE PAR INDUCTION VS. CONVENTIONNEL……...173

I. MISE AU POINT ET REALISATION D'UN EQUIPEMENT DE FRITTAGE PAR INDUCTION…….177

1. Premiers éléments
2. Conception de l'installation
3. Les générateurs
4. Les bobines

II. FRITTAGE CONVENTIONNEL ET ENERGIE D'ACTIVATION…….185

1. Frittage conventionnel
2. Energie d'activation apparente et Master Sintering Curve
3. Conclusion

III. FRITTAGE PAR INDUCTION…….193

1. Fréquence et profondeur de pénétration
2. Frittage par induction à 150 kHz
3. Frittage par induction à 50 kHz

IV. DISCUSSION, CONCLUSION ET PERSPECTIVES…….211

1. Chauffage
2. Densification
3. Microstructures
4. Perspectives

CONCLUSION……...219

BIBLIOGRAPHIE……...223

ANNEXES…….233

INTRODUCTION

Un des principaux domaines de recherche actuels dans la « métallurgie » des poudres porte sur les procédés de frittage rapide avec comme principaux objectifs la réduction des temps de cycle thermique et l'obtention de microstructures nouvelles et spécifiques.

La technique SPS (Spark Plasma Sintering), qui consiste à appliquer une charge sur l'échantillon en faisant passer simultanément un courant électrique à travers une matrice (généralement en graphite) et l'échantillon, est de loin la plus populaire depuis une dizaine d'année. Toutefois, elle présente l'inconvénient d'être relativement complexe et coûteuse [MUN06 – MUN11]. Une variante sans application de charge fait aussi l'objet de travaux de recherche depuis les publications récentes de Raj & Conrad [COL10 – RAJ11] sur des céramiques conductrices (« flash sintering »).

Une technique de frittage ultrarapide prometteuse est le chauffage par micro-ondes. L'intérêt pour le chauffage par micro-ondes dans l'industrie céramique remonte aux années 60, alors que les économies d'énergie et de temps étaient déjà une préoccupation importante, avec des applications basses températures comme le séchage et des applications hautes températures comme le frittage [BER93 - COL79]. Dès la fin des années 80, de nombreux travaux ont montré que la plupart des poudres céramiques pouvaient être chauffées et même frittées par micro-ondes. De nombreux auteurs ont rapporté des avantages spécifiques à cette technique : accélération des cinétiques de densification entrainant une réduction significative de la température de frittage et des temps de cycle, ralentissement des cinétiques de croissance granulaire lié a priori à un effet combiné des basses températures et des temps de cycle réduits. Cependant, la multitude de résultats parfois spectaculaires obtenus sur une grande variété de matériaux ne s'accompagna pas d'une aussi étonnante avancée de la compréhension des interactions entre le champ électromagnétique et les matériaux qui favoriseraient la densification et limiteraient la croissance de grains [NIG96 – PAR91 – SUT89]. Par ailleurs, le frittage micro-ondes semble moins adapté au frittage de poudres métalliques, même si quelques équipes semblent avoir obtenu des résultats encourageants [CHE02 – DEM11 – SAI06].

Etonnamment, l'induction, qui est une méthode classique pour le chauffage rapide des métaux massifs, a été très peu étudiée et mise en œuvre pour le frittage. Dans la littérature, on peut trouver quelques brevets [BON67 – CON75 – DUN88 – GOE41 – OSB73 – SAR67], le premier datant de 1941, ainsi que quelques articles [CON77 – EUL80]. Dans la moitié de ces travaux, le chauffage par induction est « indirect » puisque le système de chauffage mis en œuvre utilise un suscepteur en graphite chauffé par induction qui permet ensuite de chauffer la poudre par rayonnement. En fait, très peu d'articles présentent une analyse approfondie du frittage par induction direct de poudres métalliques. Le document remarquable par Euler et May [EUL80] étudie profondément le frittage en phase liquide d'un alliage de bronze Al-Cu par induction directe. Les auteurs montrent des avantages significatifs du frittage par induction, au niveau de la microstructure et des propriétés des matériaux frittés, bien que les spécimens présentent des hétérogénéités et des défauts.

Ces deux méthodes de chauffage ultrarapide naturel, par micro-ondes et par induction, sont à la fois similaires et complémentaires. Similaires, dans le sens où la génération de chaleur se fait par interaction directe entre le champ électromagnétique et la matière, suggérant une certaine sélectivité de chauffage. Complémentaires, car les micro-ondes semblent, d'après la littérature, plus adaptées au frittage de matériaux céramiques alors que l'induction semble au contraire plus adaptée au frittage de

matériaux métalliques. Il semble donc intéressant d'étudier en parallèle, par une approche expérimentale, le frittage ultrarapide naturel (sans charge appliquée) en utilisant ces deux techniques de chauffage. C'est la raison pour laquelle au laboratoire SIMaP, il a été décidé de réaliser une étude en parallèle sur le frittage par micro-ondes et par induction, dans le but d'acquérir une compétence scientifique et technique concernant ces techniques de frittage ultrarapide sans charge.

La démarche adoptée est expérimentale et consiste à réaliser des expériences de frittage ultrarapide sur des matériaux « modèles » bien connus et caractérisés par ailleurs avec une approche multi-échelle (suivi à l'échelle macroscopique comme au niveau de la microstructure) en se référant aux comportements en frittage conventionnel de ces mêmes matériaux.

Dans le cas du frittage par micro-ondes, les matériaux choisis sont des composites Al_2O_3-ZrO_2 comportant différentes teneurs en zircone yttriée (3Y-ZrO_2) dans une matrice d'alumine submicronique (Al_2O_3). L'objectif est d'étudier le comportement d'un matériau composite majoritairement composé d'un matériau dit « transparent » aux micro-ondes [SAM92] en deçà d'une certaine température, l'alumine, et minoritairement d'un matériau dit « absorbant » [CHA10-GOL99] (à fortes pertes diélectriques) c'est-à-dire interagissant avec les micro-ondes dès les basses températures, la zircone.

Dans le cas du frittage par induction, la démarche adoptée étant exploratoire, le matériau choisi est un matériau « modèle » dont le comportement est connu en frittage conventionnel, à savoir une poudre métallique de nickel pur.

Le manuscrit est constitué de quatre chapitres :

Le chapitre A permet de remettre l'étude dans son contexte et de rappeler le principe des techniques de chauffage ultrarapides étudiées. Ce premier chapitre permet également de faire un résumé des connaissances actuelles sur le frittage conventionnel et ultrarapide naturel (sans charge) des matériaux étudiés.

Le chapitre B s'articule autour de deux grandes parties. La première partie présente les poudres étudiées, leur caractéristiques et leur mise en forme ainsi que les techniques de caractérisation appliquées par la suite aux matériaux frittés. La seconde partie présente la méthodologie d'étude du frittage, les techniques de chauffage et de mesure de température utilisées dans ces techniques de frittage ultrarapide.

Le chapitre C présente les résultats de l'étude comparative entre le frittage conventionnel et le frittage micro-ondes de composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2. Les résultats sont analysés et discutés en termes d'influence des micro-ondes sur le chauffage et les mécanismes de densification et d'évolution microstructurale de ces matériaux.

Le chapitre D décrit dans un premier temps la mise au point et la réalisation d'un équipement de frittage par induction pour cette étude. Ensuite, les résultats de l'étude comparative entre le frittage conventionnel et le frittage par induction d'une poudre métallique de nickel pur sont présentés dans la seconde partie de ce chapitre. De la même manière que pour l'étude du frittage micro-ondes, les résultats sont ensuite analysés et discutés en termes d'influence du champ électromagnétique sur le chauffage et les mécanismes de densification et de développement microstructural de la poudre de nickel étudiée.

La conclusion générale, en faisant le parallèle entre les deux techniques mises en œuvre sur des matériaux « modèles » spécifiques et les résultats obtenus, s'efforce de dégager, d'une part, l'influence d'un champ électromagnétique sur les mécanismes de densification et d'évolution microstructurale intervenant dans les procédés de frittage ultrarapide, d'autre part, les perspectives de mise en œuvre industrielle de ces techniques pour élaborer des matériaux à microstructures nouvelles et spécifiques.

CHAPITRE A : FRITTAGE : TECHNIQUES DE CHAUFFAGE ULTRARAPIDES ET MATERIAUX

CHAPITRE A : FRITTAGE : TECHNIQUES DE CHAUFFAGE ULTRARAPIDES ET MATERIAUX 11

CONTEXTE 15

I. TECHNIQUES DE CHAUFFAGE ULTRARAPIDES 19

1. Principe du chauffage par micro-ondes 19

a. Les micro-ondes et le spectre électromagnétique 19

b. Matériaux et interactions avec les micro-ondes 19

i. Aspects macroscopiques : 19

ii. Aspects microscopiques : 20

c. Installations de chauffage par micro-ondes 21

i. Générateurs d'hyperfréquences 21

ii. Guide d'onde et propagation guidée 22

iii. Cavités électromagnétiques 25

2. Principe du chauffage par induction 27

a. Principes physiques 27

b. Installations de chauffage par induction 31

II. CHAUFFAGE ET FRITTAGE DES MATERIAUX ETUDIES 33

1. Frittage conventionnel et ultrarapide de matériaux céramiques : les composites alumine-zircone. .. 33

a. Frittage conventionnel de composites oxyde-oxyde 33

i. Alumine et zircone 33

ii. Les composites riches en ZrO_2 37

iii. Les composites riches en Al_2O_3-α 42

b. Frittage micro-ondes des composites alumine-zircone 49

i. Alumine et zircone 49

ii. Composites alumine-zircone 57

2. Frittage conventionnel et ultrarapide de matériaux métalliques : cas du nickel. 64

a. Frittage conventionnel du nickel 64

b. Frittage par micro-ondes des métaux 71

c. Frittage par induction de matériaux métalliques 74

Contexte

Depuis de nombreuses années, plusieurs techniques de chauffage appliquées au frittage ont été développées. Ces techniques ont toutes des avantages et des inconvénients qui leur sont propres mais elles ont des avantages communs notamment d'un point de vue technique et économique : cycles de chauffage plus courts, économie d'énergie… [SAM92]. Il est également rapporté dans la littérature que ces méthodes de chauffage permettent d'accélérer la densification, de diminuer les températures de frittage, de limiter la croissance granulaire en permettant d'obtenir des microstructures plus fines améliorant les propriétés mécaniques [SAM92 – STC09].

Une des méthodes pour augmenter les cinétiques de frittage est l'utilisation d'un courant électrique pulsé pour le chauffage couplée à l'application d'une pression uniaxiale. Cette idée a été exploitée il y a déjà plusieurs années et a mené à diverses publications sur cette technique dite de « spark sintering ». La technique dite de « Spark Plasma Sintering » (SPS) a été brevetée par Inoue à la fin des années soixante. De nombreuses variantes ont ensuite vu le jour ces dernières années sous des noms différents comme « Plasma –Assisted Sintering (PAS), « Pulsed Electric Current Sintering (PECS), « Electroconsolidation » ou « Electric Pulse Assisted Consolidation » (EPAC), et « Spark Plasma Sintering » (SPS). [STC09]

Le procédé SPS (Figure A.1) est une technique de consolidation rapide qui est en apparence très similaire au pressage à chaud puisque les poudres (généralement sans additif de frittage) sont introduites dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uni-axiale lors du frittage. Ces deux procédés présentent néanmoins une différence majeure en termes de chauffage. Tandis que le pressage à chaud conventionnel est équipé d'un four résistif pour permettre le chauffage, le procédé de frittage SPS se caractérise par une source de chauffage, non pas externe, mais liée au passage d'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif), appliqué via des électrodes, à travers l'enceinte de pressage conductrice (pistons, matrice et cales) et à travers l'échantillon quand celui-ci le permet. [STC09]

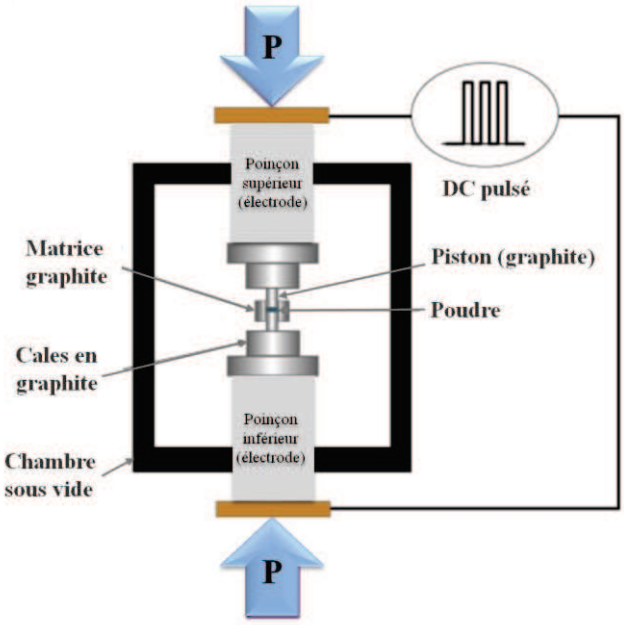


Figure A.1 : Représentation schématique du procédé de frittage SPS (Spark Plasma Sintering) [STC09].

Les enceintes (matrice + pistons) ainsi que les éventuelles cales (Figure A.1) sont dans la plupart des cas en graphite mais celles-ci peuvent être en acier ou en carbure ultra-dur (de type WC-Co). L'usage de matrices en graphite permet d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000°C et des pressions uni-axiales pouvant aller jusqu'à 200 MPa. L'utilisation de matrices en acier ou en carbure limite considérablement les températures de consolidation mais permet néanmoins l'application de pressions plus élevées (quelques centaines de MPa). Une feuille de graphite (papyex) peut parfois être placée au niveau de la paroi interne de la matrice pour éviter tout contact entre la poudre et l'enceinte (généralement pour le frittage des céramiques à haute température). L'enceinte de frittage est ensuite introduite dans une chambre permettant de travailler sous atmosphère contrôlée et placée entre les poinçons permettant d'appliquer la pression (Figure A.1). Une fois la matrice en place et dans la majorité des installations SPS courantes, des séries de trains de pulses de courant continu entrecoupés de temps morts d'intensité et de tensions variables sont appliquées afin d'atteindre la température de frittage souhaitée. Le procédé de frittage SPS permet ainsi d'obtenir des vitesses de montée en température très élevées (jusqu'à 1000°C/min et plus) tout en assurant un bon transfert de la chaleur à l'échantillon. [STC09]

De nombreuses publications ont démontré les avantages du frittage SPS par rapport aux autres méthodes de frittage classiques. Un des principaux avantages est la diminution du temps nécessaire pour la consolidation des poudres par rapport aux méthodes conventionnelles incluant le pressage à chaud [MUN11]. Il semblerait également, d'après différentes études, qu'en plus d'une importante diminution du temps de traitement, la technique SPS contribue à diminuer les températures de frittage et à obtenir des densités plus élevées pour une même température de traitement suggérant une accélération de la cinétique de frittage [MUN11]. Par exemple, une étude a montré que pour obtenir une densité d'environ 95% pour une poudre ultrafine de nickel (100 nm), il fallait 150 min à 700°C par pressage à chaud alors qu'il ne fallait qu'1 min à environ 500°C par frittage SPS, en appliquant approximativement la même pression [GUB09]. Différents travaux ont également montré une amélioration des propriétés des matériaux consolidés par ce procédé comme les propriétés magnétiques, mécaniques ou optiques, la stabilité chimique…, ainsi que l'obtention de microstructures plus fines du fait des temps de traitement très courts qui limitent ainsi la croissance cristalline [MUN11 – STC09]. Néanmoins, malgré les nombreuses études menées ces dernières années, les mécanismes de frittage mis en jeu au cours du frittage SPS ne sont encore pas parfaitement connus. Des études complémentaires doivent encore être menées afin de comprendre les mécanismes et les éventuels effets spécifiques pouvant être mis en jeu [MUN11 – STC09]. En effet, certains pensent que l'accroissement des cinétiques de frittage pourrait être expliqué par une pression exercée plus élevée qu'en frittage conventionnel et que la température de frittage pourrait être sous-estimée du fait de sa mesure par thermocouple ou pyrométrie optique à la surface de la matrice en graphite [STC09].

Une autre méthode utilisant l'application d'un champ électrique alternatif ou continu a également vu le jour ces dernières années. Comme le frittage SPS, cette technique peut être classée dans la catégorie des procédés de frittage assistés ou activés par courant électrique (« Electric Current Activated/Assisted Sintering » (ECAS)) [GRA09] ou assistés par champ (« Field-Assisted Sintering Techniques » (FAST)) [RAJ11]. Cette méthode est nommée « Two-Electrode Experiment », soit procédé à deux électrodes, par Raj *et al.* dans leur travaux [COL10 - RAJ11].

Ce procédé (Figure A.2) consiste à chauffer une pièce crue dans un four classique (à résistances) et d'appliquer une tension continue DC ou alernative AC. Cette pièce en cru, de forme spécifique dite « d'os de chien », est suspendue au centre du four par deux électrodes de platine fixées à chacune de ces extrémités permettant également le passage du courant électrique dans l'échantillon (Figure A.2) [COL10]. Dans le cas des travaux de Raj *et* al. [RAJ11], les variations dimensionnelles de l'échantillon sont suivies via une caméra CCD à travers une série de filtres optiques [COL10].

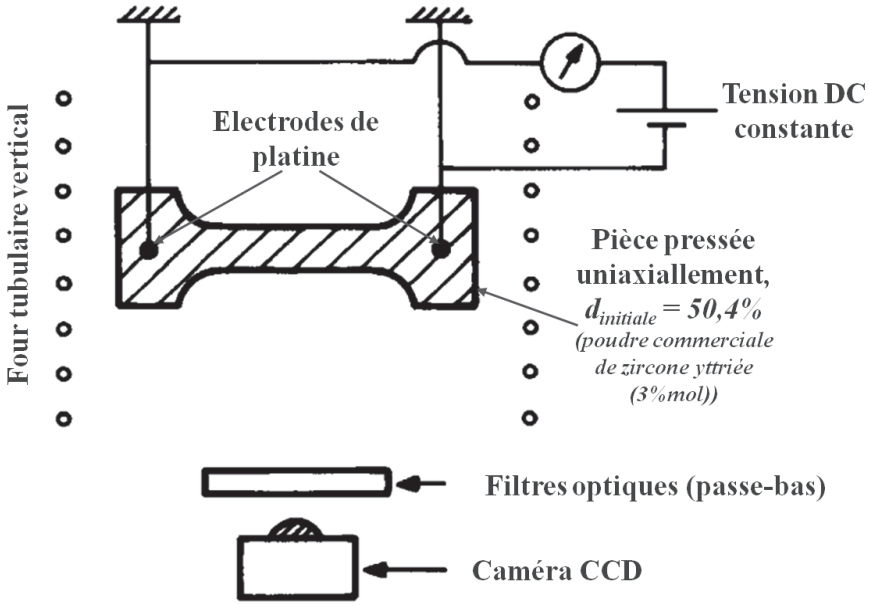


Figure A.2 : Représentation schématique du procédé de frittage sous courant « Two-Electrode Experiment » [RAJ11]

Plusieurs études menées sur ce type de procédés avec divers oxydes comme les spinelles cobalt-manganèse [PRE11], l'alumine dopée MgO [RAJ11], la zircone cubique [COL11] et la zircone quadratique [COL10] ont montré des résultats assez remarquables avec notamment un effet dit de « frittage flash ». Cet effet peut être illustré par les résultats des travaux menés avec ce procédé (Figure A.2) sur une poudre commerciale de zircone yttriée quadratique à 3%mol. par Cologna et al [COL10] qui sont représentés sur la Figure A.3. Ces expériences ont été menées dans un four classique tubulaire à vitesse de chauffage constante (10°C/min) en appliquant une différence de potentiel constante à l'échantillon (mais variable d'un essai à l'autre) [COL10]. La Figure A.3 montre deux régions différentes, identifiables par le comportement en frittage de la poudre. La première région, correspondant à l'application d'un champ assez faible (< 40 V/cm), se caractérise par une densification graduelle bien que la vitesse de densification augmente avec l'augmentation du champ appliqué. Raj et al. [RAJ11] indiquent que ce régime est équivalent à la méthode dite de frittage FAST (Field-Assisted Sintering Techniques) au cours duquel, le comportement en frittage est similaire à celui en frittage classique, si ce n'est le fait qu'il soit déplacé vers de plus faibles températures [COL10 - RAJ11]. La seconde région correspondant à des champs plus élevés (> 60 V/cm), est marquée par un frittage qui se produit presque instantanément (Figure A.3). En effet, les courbes de retrait montrent une pente quasi verticale indiquant un frittage très rapide, en quelques secondes, qu'ils nomment « frittage flash » [COL10]. De plus, plus le champ augmente dans l'échantillon, plus la température de début de « frittage flash » continue à diminuer. Ainsi, cette étude montre que la zircone yttriée peut être densifiée complètement en quelques secondes à environ 850°C par l'application d'un champ électrique. Raj et al. [RAJ11] et Cologna et al. [COL10] proposent que le mécanisme mis en jeu dans le frittage flash est préférentiellement un chauffage par effet Joule au niveau des joints de grains, notamment lorsque que celui-ci est initié dès le début du frittage, lorsque les contacts entre particules commencent juste à se développer. Selon eux, la température au niveau des joints de grains serait donc localement plus élevée ce qui favoriserait la diffusion aux joints de grain conduisant à un frittage ultra-rapide [COL10 - RAJ11]. Il est à noter que les deux régimes de comportement observés lorsque le champ appliqué varie ainsi que l'étude de l'évolution microstructurale suggèrent deux mécanismes différents mis en jeu lors du frittage assisté par champ [COL10 - RAJ11]. L'ensemble de

ces études semblent indiquer que l'application d'un champ à des effets notables sur la vitesse de frittage et des études supplémentaires, dans ce type d'installations simples, permettront peut-être de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans des installations plus complexes comme le SPS ou le frittage micro-ondes [RAJ11].

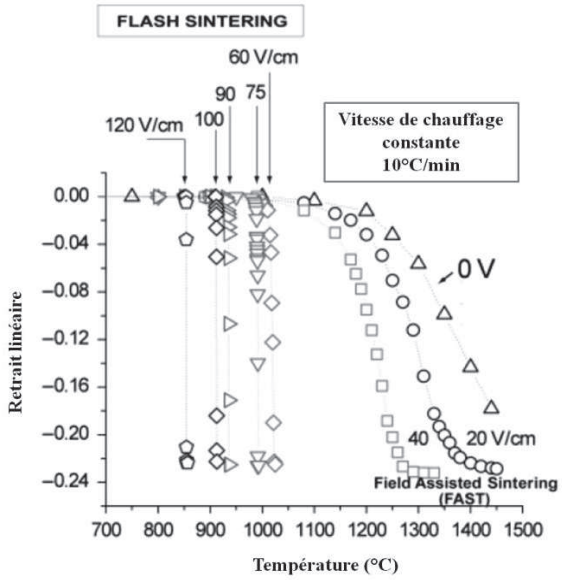


Figure A.3 : Influence des paramètres opératoires sur l'évolution du retrait linéaire en fonction de la température lors d'un frittage flash de zircone quadratique [COL10].

Ces deux techniques particulières dites de frittage flash et SPS, mettant en jeu l'application d'un champ, semblent avoir des effets notables sur la vitesse et la température de frittage et présentent de nombreux avantages. Notre étude s'est néanmoins portée sur deux autres techniques particulières et complémentaires de frittage ultra-rapide naturel (c'est-à-dire sans l'application d'une pression) mettant également en jeu l'application d'un champ électromagnétique : le chauffage par micro-ondes et par induction. Ces deux procédés de chauffage ultrarapide présentent également de nombreux avantages : cycles thermiques très courts, économie d'énergie et d'après la littérature [DAS08 – OGH10 – RAJ11], une diminution de la température de frittage et une accélération de la densification par rapport au chauffage conventionnel.

I. Techniques de chauffage ultrarapides

1. Principe du chauffage par micro-ondes

a. *Les micro-ondes et le spectre électromagnétique*
[COM96]

Les micro-ondes, appelées aussi hyperfréquences, sont des ondes électromagnétiques de longueurs d'onde intermédiaires entre l'infra-rouge et les ondes de radiodiffusion dans le spectre électromagnétique (Figure A.I.1) ; ce spectre est divisé arbitrairement en différents domaines, appelés bandes, identifiés par les méthodes utilisées pour produire ou détecter le rayonnement. En termes de fréquence, ce domaine s'étend de 300 MHz à 300 GHz, ce qui équivaut à des longueurs d'onde comprises entre 1 m et 1 mm.

Les hyperfréquences sont gérées par des organismes internationaux de télécommunications (Federal Communications Commission). La plupart de ces fréquences sont réservées pour les communications et les radars ; mais suivant les régions du monde, ces organismes attribuent des domaines de fréquence pour des applications industrielles, scientifiques et médicales (ISM). Le choix d'une fréquence plutôt qu'une autre est basé essentiellement sur le coût et la dimension de la cavité, ainsi que sur des contraintes d'homogénéité du champ électromagnétique. Pour une cavité identique, le champ sera beaucoup plus homogène avec une fréquence plus élevée, mais cela implique un surcoût non-négligeable au niveau du générateur de micro-ondes.

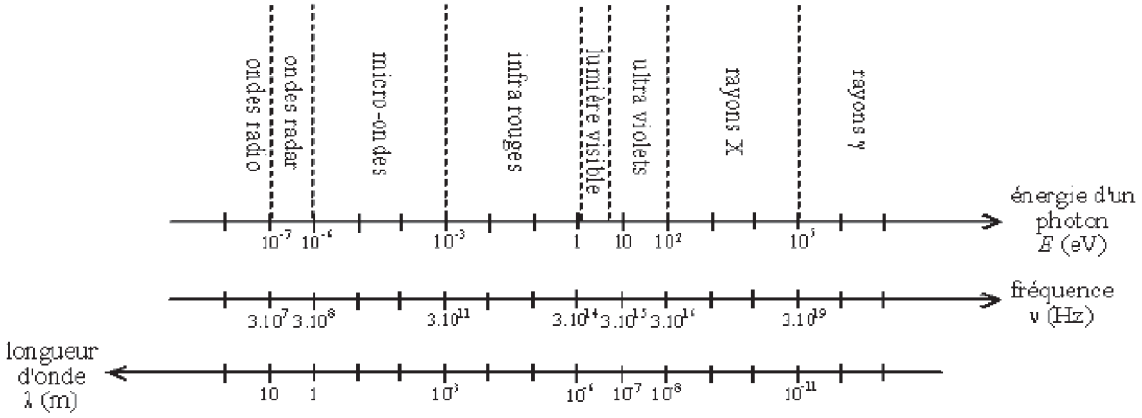


Figure A.I.1 : Spectre électromagnétique.

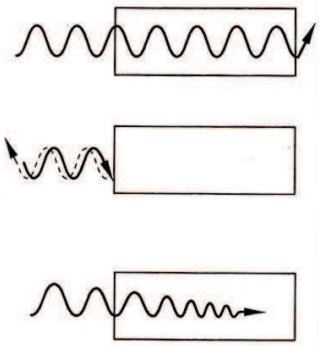
b. *Matériaux et interactions avec les micro-ondes*

i. *Aspects macroscopiques :*

La rencontre des micro-ondes et de la matière peut donner lieu à différents types d'interactions (Figure A.I.2) [SUT89] :

- l'onde traverse le matériau sans perdre d'énergie : elle est donc intégralement transmise et le matériau est dit ***transparent*** ; on parle aussi de matériaux à faibles pertes diélectriques/magnétiques. C'est le cas d'une large gamme de matériaux céramiques diélectriques (c'est-à-dire isolant électrique) tels qu'Al_2O_3, MgO, SiO_2 et de la majorité des verres minéraux. Ces matériaux sont pour la plupart transparents aux micro-ondes à température ambiante. Toutefois, au-delà d'une certaine température critique, ces matériaux se mettent à absorber et à coupler efficacement avec les micro-ondes (3ème cas ci-dessous) ;

- l'onde ne pénètre pas dans le matériau : l'onde est réfléchie et le matériau est dit ***opaque***. C'est le cas des matériaux conducteurs massifs (métaux) ;
- l'onde est absorbée par le matériau : la quantité d'énergie absorbée dépend alors des facteurs de pertes diélectriques et magnétiques et des propriétés de conduction du matériau. Ces matériaux à fortes pertes diélectriques/magnétiques sont dits ***absorbants*** ; c'est le cas des oxydes tels que ZnO, CuO, NiO, ZrO_2, MnO_2, Co_2O_3 et d'autres céramiques au-delà d'une certaine température comme l'alumine.



Nature des matériaux	Chauffage par micro-ondes	Exemples
Transparent (isolants à faibles pertes diélectriques/magnétiques)	**PAS DE CHAUFFAGE** **Pas d'interactions**	Silice, nitrure de bore, alumine (<1000°C)…
Opaque (Conducteurs)	**PAS DE CHAUFFAGE** **Pas de pénétration**	Métaux solides
Absorbants (isolants à fortes pertes diélectriques/magnétiques)	**CHAUFFAGE** **Pénétration partielle à complète**	Certaines céramiques, semiconducteurs SiC, ZrO_2, ZnO…

Figure A.I.2 : Micro-ondes et interactions avec la matière [SUT89].

L'épaisseur de matière qui va s'échauffer (profondeur de pénétration) dépend de la fréquence (mais aussi des caractéristiques intrinsèques du matériau) : plus la fréquence est basse (longueurs d'onde élevées), plus l'épaisseur « d'échauffement » est grande.

Si on considère la composante électrique des micro-ondes, la profondeur de pénétration est inversement proportionnelle à la conductivité électrique du matériau ; il parait alors évident que les matériaux conducteurs (la plupart des métaux) sont plutôt opaques à la composante électrique des micro-ondes.

En ce qui concerne la composante magnétique, la puissance dissipée par le matériau est proportionnelle au carré du champ magnétique $\vec{H}$; le matériau devra donc être positionné au maximum du champ $\vec{H}$.

[CHA09a]

ii. Aspects microscopiques :

[PIL93 - THO99]

Lorsqu'un champ électromagnétique pénètre et se propage dans un matériau diélectrique, il donne lieu à un champ électrique interne qui induit dans le volume affecté des mouvements de rotation de dipôles et de translation des charges liées (électrons de valence, ions) et aussi, dans le cas d'un diélectrique non parfait, des mouvements des charges libres (électrons de conduction). La résistance à ces mouvements induits, due à des forces d'inertie, élastiques et de frottements, engendre des pertes et une atténuation du champ électrique. Ainsi, deux phénomènes sont à l'origine des pertes dans un diélectrique non parfait soumis à un champ électrique alternatif :

- la polarisation diélectrique provoquée par le déplacement simultané de charges liées positives et négatives ;
- la conduction électrique due au déplacement de charges libres de même signe.

Ces pertes diélectriques conduisent au chauffage volumique du matériau par effet Joule.

La plupart des oxydes céramiques –exception faite des ferrites– ont des pertes magnétiques quasiment nulles dans le domaine des micro-ondes. L'absorption magnétique de ces matériaux ne contribue pas au chauffage par micro-ondes.

Toutefois, le champ magnétique peut aussi induire des pertes, particulièrement dans les matériaux magnétiques dont les moments sont alignés, autrement dits ferro-, antiferro-, ou ferrimagnétique. Un matériau conducteur soumis à un champ magnétique alternatif voit apparaitre en son sein une force électromotrice, induisant par la même des courants électriques. Ces courants, plus connus sous le nom courants de Foucault, sont une conséquence de l'induction magnétique. Ces courants induits ont deux conséquences :

- ils créent un champ magnétique qui s'oppose à la cause qui lui a donné naissance : loi de Lenz ;
- ils provoquent un échauffement du matériau par effet Joule.

c. Installations de chauffage par micro-ondes

La Figure A.I.3 montre le schéma de principe d'une installation de chauffage par micro-ondes. On trouve à partir du réseau électrique :

- un générateur d'hyperfréquences permettant de générer les micro-ondes,
- un guide d'onde permettant la propagation guidée des signaux électromagnétiques,
- une cavité électromagnétique permettant le transfert des micro-ondes à la matière.

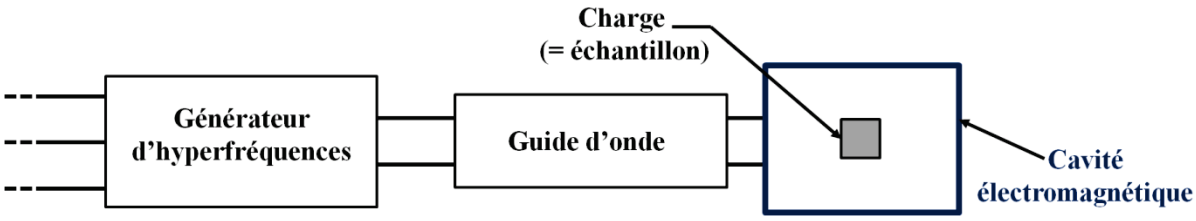


Figure A.I.3 : Schéma général d'une installation de chauffage par micro-ondes.

i. Générateurs d'hyperfréquences

[HEL01]

La génération d'hyperfréquences fait appel à des tubes spéciaux mettant en œuvre des résonateurs volumiques parmi lesquels le gyrotron et le magnétron. Le gyrotron trouve des applications pour des fréquences supérieures à 28 GHz ; pour des fréquences inférieures, un magnétron est utilisé pour générer des micro-ondes avec des puissances de quelques kilowatts. Dans le cas de notre étude où la fréquence de travail est de 2,45 GHz, le générateur utilisé est un magnétron.

Une description rapide du magnétron consisterait à dire que c'est un tube électronique (« tron ») baigné dans un champ magnétique (« magn. »). Le magnétron appartient au type des tubes à champs croisés qui mettent en œuvre un champ électrique et un champ magnétique statiques et orthogonaux. Le magnétron est conçu pour auto-osciller à une fréquence choisie (2,45 GHz dans notre cas) ; ce tube oscillateur à ligne résonante circulaire s'apparente à une diode sous-vide de construction coaxiale (Figure A.I.4).

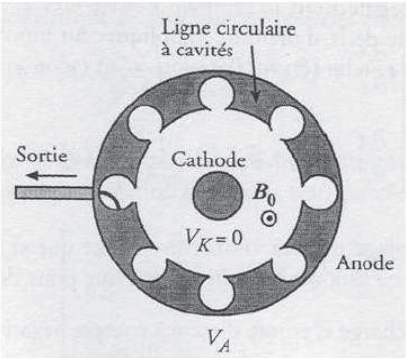


Figure A.I.4 : Représentation d'un magnétron à 8 cavités [HEL01].

La ligne résonante circulaire est généralement constituée de 8, 10 ou 12 petits circuits oscillants couplés en parallèles (cavités creusées dans l'anode). Le fonctionnement du magnétron repose sur le couplage d'une harmonique d'espace (mode) transportée par la ligne circulaire et périodique avec une onde de charge d'espace transportée par les électrons créés dans le tube.

Au centre du tube, une cathode, chauffée indirectement ou directement (dans le cas où le filament est la cathode) par un filament de tungstène qui est parcouru par un courant, émet des électrons. L'anode, portée à un potentiel positif, attire les électrons émis par la cathode. Or, le champ magnétique qui est parallèle à l'axe du cylindre, et donc perpendiculaire au champ électrique radial, donne aux électrons une trajectoire parabolique dans un plan de section droite. Ce mouvement des électrons dans l'espace d'interaction est donc contrôlé par la différence de potentiel de plusieurs kV entre la cathode et l'anode et par le champ magnétique créé par des aimants permanents ou des électro-aimants (tubes à champs croisés). Les électrons qui tangentent les cavités de l'anode sont accélérés ou ralentis par la présence de ces cavités disposées de manière périodique, et les paquets d'électrons ainsi formés entraînent leur oscillation : il y a auto-oscillation.

Ce parcours des électrons se fait à une fréquence liée à la géométrie et à la périodicité des cavités creusées dans l'anode. La charge d'espace ainsi créée oscille entre anode et cathode, et le contrôle de la tension permet l'émission d'une onde à puissance et fréquence fixes. Une antenne de couplage permet d'émettre un rayonnement électromagnétique (micro-ondes) à partir de l'oscillation des charges (courants électriques) : l'énergie électrique est convertie en énergie électromagnétique. Cette antenne, entourée d'une céramique pour le maintien du vide, est plongée dans un guide d'ondes, via une transition magnétron/guide dont les dimensions sont imposées par le constructeur. La puissance micro-onde est ainsi disponible sur une bride de guide d'ondes à la sortie de cette transition.

ii. Guide d'onde et propagation guidée

- La propagation guidée :
  [COL79 – COM96 – GAR87]

Il existe un grand nombre de structures, appelées lignes (bifilaires, coaxiales,…) ou guides d'ondes (diélectriques ou métalliques), qui permettent la propagation guidée de signaux électromagnétiques (par opposition à la propagation en espace libre). Les lois régissant la propagation en guide d'onde s'appuient sur les équations de Maxwell appliquées à la propagation en espace libre.

Pour des fréquences micro-ondes comprises entre 1 et 90 GHz, la propagation des ondes se fait dans des guides d'ondes pour lesquels les dimensions transversales (section) sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Ces guides d'ondes sont des tuyaux métalliques, de section cylindrique ou rectangulaire remplis en général par de l'air. Les parois conductrices engendrent des réflexions multiples de l'onde qui imposent une certaine distribution des champs à l'intérieur du guide et des

courants de conduction à la surface de ses parois. Leurs pertes sont très faibles car l'air, dont les propriétés isolantes sont remarquables, est utilisé comme diélectrique et que les parois conductrices causent de très faibles pertes par effet Joule.

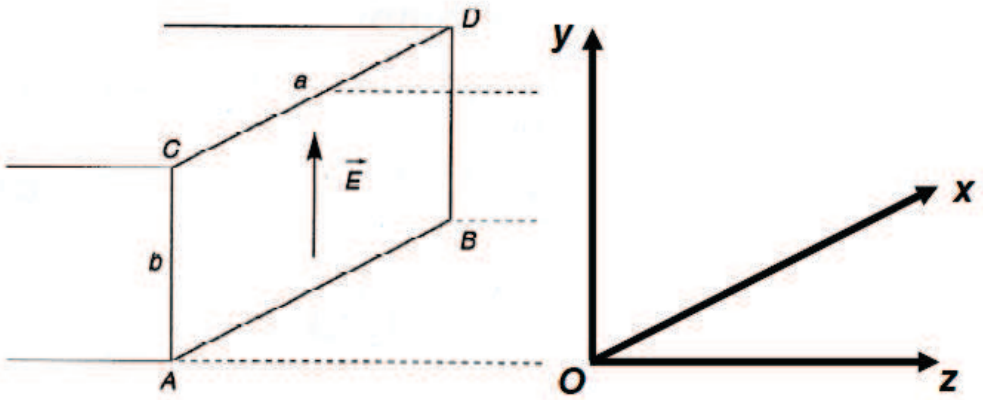
Dans un guide d'onde, suite aux réflexions multiples sur les parois, la propagation d'une onde peut se faire selon deux modes fondamentaux de polarisation :

- Mode TE (Transverse Electrique) : le champ électrique $\vec{E}$ est perpendiculaire à la direction de propagation et le champ magnétique $\vec{H}$ se trouve alors dans le plan perpendiculaire au champ $\vec{E}$;
- Mode TM (Transverse Magnétique) ; le champ $\vec{H}$ est perpendiculaire à la direction de propagation et le champ $\vec{E}$ se trouve alors dans le plan perpendiculaire au champ $\vec{H}$.

Ainsi, tout régime peut être considéré comme la superposition de deux ondes :

- une onde TE (onde H) : onde plane dont le champ $\vec{E}$ est perpendiculaire à la direction de propagation et pour laquelle $\underline{E}_z = 0$; le champ $\vec{H}$ est alors dans le plan perpendiculaire au champ $\vec{E}$ et $\underline{H}_z \neq 0$.
- une onde TM (onde E) : onde plane dont le champ $\vec{H}$ est perpendiculaire à la direction de propagation et pour laquelle $\underline{H}_z = 0$; le champ $\vec{E}$ est alors dans le plan perpendiculaire au champ $\vec{H}$ et $\underline{E}_z \neq 0$.

Dans notre cas, nous nous intéressons à la propagation d'une onde électromagnétique dans un guide d'ondes métallique de section rectangulaire, constituant notre four de frittage micro-ondes (cf. Partie B.II.3). Dans ce cas, la propagation est possible si le champ électrique de l'onde incidente est parallèle aux faces sur lesquelles cette onde va se réfléchir successivement. On exclut l'étude des modes de propagation des ondes TM pour s'intéresser aux modes de propagation des ondes de type TE mises en jeu dans notre étude (Figure A.I.5).



a désigne le grand côté de la section selon (Ox),
b désigne le petit côté de la section selon (Oy),
(Oz) est la direction de propagation.
Figure A.I.5 : Section ABCD d'un guide d'onde rectangulaire [COM96].

Le calcul de la solution générale de la propagation en guide d'ondes rectangulaires se ramène à la détermination des modes TE (ou TM) pouvant exister dans ce guide. Les composantes du champ des

ondes TE peuvent être déterminées par simplification des équations de Maxwell. Il existe une valeur propre de $(k_c)_{mn}$, appelée constante de propagation à la coupure, pour chaque paire d'entiers naturels (m,n) tel que :

$$(k_c)_{mn} = \frac{2\pi}{(\lambda_c)_{mn}} = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \qquad \textbf{A.I.1}$$

et à chacune de ces valeurs propres correspond une solution particulière pour les champs électrique et magnétique (les ondes correspondant à ces valeurs de k_c sont appelées « modes de propagation »).

On définit alors la fréquence de coupure f_c, valeur limite entre un régime où il n'y a pas propagation et un régime où il y a propagation. La longueur d'onde associée λ_c est appelée longueur d'onde de coupure. Le calcul de λ_c ne fait intervenir que k_c, valeur propre de l'équation de propagation dans le guide ; k_c et λ_c ne dépendent que de la géométrie et des dimensions du guide d'onde étudié et sont indépendantes du diélectrique contenu dans le guide :

$$(\lambda_c)_{mn} = \frac{2\pi}{k_c} = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}} \qquad \textbf{A.I.2}$$

La relation fondamentale de la propagation fait intervenir la longueur d'onde de coupure λ_c et la longueur d'onde guidée λ_g :

$$\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 + \left(\frac{1}{\lambda_g}\right)^2 \qquad \textbf{A.I.3}$$

On appelle mode fondamental, le mode ayant la longueur d'onde de coupure la plus grande. Ainsi, pour les modes TE_{mn} en guide d'onde rectangulaire, le mode fondamental est le mode TE_{10} qui se propage avec un champ électrique polarisé verticalement. La longueur d'onde de coupure de ce mode est $(\lambda_c)_{10} = 2a$.

Le mode fondamental est particulièrement intéressant car il peut être excité seul contrairement aux modes d'ordre supérieur. Cette répartition monomodale des champs permet de maîtriser la configuration spatiale des composantes électrique et magnétique ainsi que la répartition d'énergie dans le guide d'ondes.

- La réflexion à la surface d'un conducteur :
  [COM96]

Le cas de la réflexion d'une onde électromagnétique sous incidence normale à la surface d'un conducteur parfait est également intéressante (Figure A.I.6). Le résultat de cette réflexion permet de comprendre la formation des ondes stationnaires, notamment dans les cavités monomodes lorsqu'il y a réflexion sur la surface conductrice d'un piston court-circuit placée perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde (cas du four de frittage micro-ondes utilisé dans notre étude).

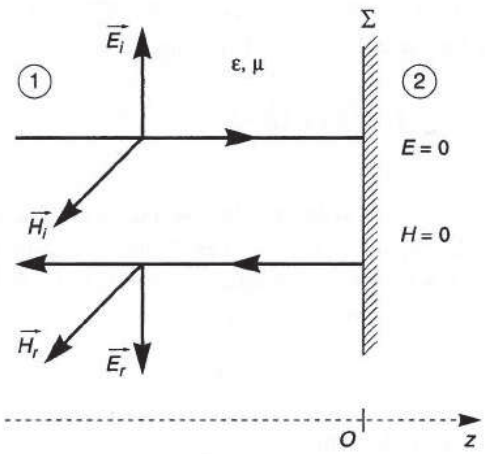


Figure A.I.6 : Orientation des composantes du champ électromagnétique incident (i) et réfléchi (r) avant et après réflexion sur une paroi conductrice sous incidence normale [COM96].

Le milieu (1) est un diélectrique caractérisé par sa permittivité diélectrique ε et sa perméabilité magnétique μ. Le milieu (2) est un conducteur parfait à l'intérieur duquel le champ électromagnétique est nul. Σ est l'interface entre ces deux milieux. L'onde plane incidente ($\vec{E}_i, \vec{H}_i$) se propage selon (Oz) dans une direction normale au plan Σ et donne naissance à une onde plane réfléchie ($\vec{E}_r, \vec{H}_r$) qui se propage perpendiculairement à cette même surface. Le trièdre formé par les vecteurs ($\vec{E}_i, \vec{H}_i, \vec{z}$) ainsi que celui formé par les vecteurs ($\vec{E}_r, \vec{H}_r, -\vec{z}$) doivent être directs. ($\vec{E}_i, \vec{H}_i$) et ($\vec{E}_r, \vec{H}_r$) sont aussi liés par les conditions aux limites à l'interface diélectrique-conducteur imposées par le plan conducteur Σ :
(i) la composante tangentielle du champ électrique est nulle : $E_T = 0$;
(ii) la composante normale du champ magnétique est nulle : $H_N = 0$.
Ainsi $\vec{E_i} = -\vec{E_r}$ et $\vec{H_r} = \vec{H_i}$.

Les champs électrique et magnétique sont constamment en quadrature dans le temps et dans l'espace. Il existe donc dans le milieu diélectrique un régime d'ondes stationnaires :

- dans le plan Σ (z = 0) et dans tous les plans situés à $p.\frac{\lambda}{2}$ de Σ, $p \in \aleph$, le champ électrique est nul (nœud de $\vec{E}$) et l'amplitude du champ magnétique est maximale (ventre de $\vec{H}$) ;
- dans tous les plans situés à $(2p+1)\frac{\lambda}{4}$, l'amplitude du champ électrique est maximale (ventre de $\vec{E}$) et l'amplitude du champ magnétique est nul (nœud de $\vec{H}$).

iii. Cavités électromagnétiques

Une cavité électromagnétique, ou applicateur, est un volume vide ou rempli d'un diélectrique, limité par des parois de type électrique (interface avec un conducteur) ou de type magnétique (interface avec un diélectrique à haute permittivité). Dans le premier cas, il s'agit d'une cavité métallique et dans le second cas d'un résonateur diélectrique. Les cavités ont généralement une forme cylindrique à section rectangulaire ou circulaire. Les cavités métalliques peuvent ainsi être obtenues en fermant des guides d'ondes rectangulaires ou circulaires par des plaques métalliques perpendiculaires à l'axe longitudinal du guide.

L'applicateur doit permettre un transfert efficace de l'énergie électromagnétique émise par le générateur et transportée via le guide d'onde vers le matériau à chauffer. La conception et le choix du type d'applicateurs dépendent :
(i) du matériau à chauffer : nature, propriétés, géométrie, volume ;
(ii) des caractéristiques de l'onde : fréquence et puissance.

Il existe deux types de cavités :

- Les cavités multimodes :

Une cavité multimode est une enceinte métallique fermée, typiquement d'un volume de quelques litres. Un guide d'onde transmet les micro-ondes générées par le magnétron jusqu'à la cavité. Les dimensions de cette cavité sont très supérieures à celles du guide d'onde, et par conséquent à la longueur d'onde de travail. Lors de leur entrée dans la cavité, les ondes passent alors d'une propagation guidée à une propagation libre : les ondes se propagent dans toutes les directions de l'espace jusqu'à leur réflexion contre les parois métalliques. Ces réflexions multiples des micro-ondes sur les parois de la cavité conduisent à la superposition d'ondes incidentes et réfléchies et à la formation d'ondes stationnaires. Ceci rend la configuration spatiale du champ électromagnétique complexe car il y a coexistence de différents modes de propagation, d'où le terme de multimodes. Dans ce type de cavité, la distribution du champ électromagnétique est inhomogène à l'échelle de la cavité : le positionnement et le volume de la pièce deviennent alors critiques car l'uniformité et l'efficacité du chauffage vont dépendre de leur localisation par rapport au champ électromagnétique. Pour palier cet inconvénient, on peut utiliser soit un brasseur électromagnétique (hélice métallique tournante) permettant d'homogénéiser "statistiquement" le champ électromagnétique dans l'espace de la cavité, soit un système faisant tourner les pièces à chauffer pour permettre d'homogénéiser "temporellement" l'énergie absorbée par les matériaux, soit les deux systèmes simultanément. Ce type de cavité présente toutefois l'avantage de pouvoir recevoir des pièces de grandes dimensions.

- Les cavités monomodes :
  [COM96 - GAR87]

Dans le cas où les dimensions des pièces à chauffer sont plus petites, on pourra utiliser une cavité monomode résonante. Par sa conception, une cavité monomode est un volume diélectrique délimité par des surfaces conductrices qui ne permet qu'un seul mode de propagation du champ électromagnétique. Un mode correspond à une configuration de type TE_{mn} ou TM_{mn} comme cela est le cas pour les guides d'ondes (cf. Partie A.I.1.c.ii). D'autre part, les modes de résonance possibles sont appelés modes propres et notés TE_{mnp} (ou TM_{mnp}). Les indices *m* et *n* dépendent de l'ordre du mode TE (ou TM) considéré tandis que l'indice *p* détermine la longueur de la cavité pour le mode de résonance. Si la fréquence f, c'est-à-dire λ_g, est imposée, la distance *d* entre les deux plaques de court-circuit doit être telle que :

$$d = p \times \frac{\lambda_g}{2} \qquad \textbf{A.I.4}$$

Ainsi, à chaque valeur des entiers (*mnp*) correspond une configuration spatiale des champs. Autrement dit, connaissant m, n et p, la configuration du champ est parfaitement déterminée et ceci est le principal intérêt de ce type de cavité.

Dans une cavité parfaite, on suppose qu'il n'y a pas de pertes dues à des charges ou à des courants de surface. Dans ce cas, si la cavité est fermée à une extrémité par une paroi conductrice

perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde incidente, l'onde incidente se réfléchit sur cette paroi et donne naissance à une onde réfléchie. La superposition des ondes incidente et réfléchie donne naissance à une onde stationnaire où les positions des maxima du champ électrique sont parfaitement déterminées et distantes de $\lambda_g/2$ (cf. Partie A.I.1.c.ii).

A ces maxima du champ électrique correspondent des minima du champ magnétique. Ainsi un maximum du champ électrique est distant de $\lambda_g/4$ d'un maximum du champ magnétique. Cette séparation des extrema des champs électrique et magnétique est le principal intérêt d'une cavité monomode.

Par ailleurs, si on suppose maintenant que cette cavité est fermée à l'autre extrémité par une paroi conductrice, réfléchissante et laissant entrer l'onde incidente dans la cavité, telle que la distance entre les deux parois est égale à $(p.\lambda_g)/2$, l'amplitude de l'onde stationnaire augmente théoriquement jusqu'à l'infini : c'est la ***résonance***. L'énergie incidente est totalement emmagasinée ou "piégée" dans la cavité. L'amplitude du champ dans la cavité devient alors très supérieure au champ d'excitation. Ceci constitue la caractéristique d'une cavité résonante.

Dans la pratique, une cavité monomode et résonante est un applicateur non parfait :

- les parois conductrices de l'applicateur sont constituées d'un métal conducteur non parfait, ce qui engendre des pertes ohmiques ;
- la cavité est fermée à une extrémité par une paroi conductrice réfléchissante appelée piston court-circuit et est reliée côté magnétron au guide d'ondes par l'intermédiaire d'éléments de couplage comme un iris. Ces liaisons entre le guide d'ondes, la cavité et le piston court-circuit mais aussi les ouvertures dans la cavité permettant l'introduction des échantillons sont à l'origine d'un autre type de pertes appelées pertes par rayonnement ;
- les pertes diélectriques (environnement à l'intérieur de la cavité), négligeables quand la cavité est remplie d'air, ne le sont plus lorsqu'on introduit des diélectriques dans l'applicateur (tube en quartz, porte-échantillon, suscepteur, matériau à chauffer, etc...).

Toutes ces différentes pertes dans l'applicateur conduisent à un déplacement de la fréquence de résonance et se traduisent par une petite variation de la longueur d'onde guidée λ_g. Ainsi, l'iris placé dans le guide d'onde réfléchit, au moins partiellement, les ondes réfléchies sur le piston par la cavité lorsque la longueur de la cavité L est égale à environ $(p.\lambda_g)/2$. En régime permanent et à causes des différentes pertes, les réflexions multiples entre le piston et l'iris se traduisent par une augmentation finie de l'amplitude de l'onde stationnaire. Néanmoins les niveaux des champs peuvent être très supérieurs aux champs d'excitation contrairement aux champs dans une cavité multimodes, qui eux restent du même ordre de grandeur. Cette caractéristique des cavités monomodes résonantes permet le transfert d'énergie nécessaire pour le traitement de petits échantillons.

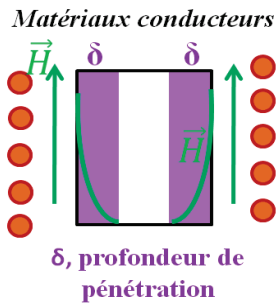
2. Principe du chauffage par induction

[CAL07] [DEV00]

a. Principes physiques

L'induction électromagnétique est une technique de chauffage pour les matériaux conducteurs d'électricité (Figure A.I.7). Ce procédé a aujourd'hui de nombreuses applications industrielles comme le soudage, le brasage, le durcissement, le traitement thermique, le forgeage et d'autres formes de transfert de chaleur, beaucoup correspondant à un chauffage localisé.

Cette technique a pour particularité de générer la chaleur directement à l'intérieur du matériau à chauffer, sur une certaine épaisseur δ (Figure A.I.7). Cette particularité présente de nombreux atouts par rapport aux méthodes de chauffe plus classiques (par conduction) : réduction des temps de chauffe (vitesse de chauffage élevée), sélectivité de chauffage, plus faible consommation d'énergie.



Nature des matériaux	Chauffage par induction	Exemples
Matériaux isolants	PAS DE CHAUFFAGE Pas d'interactions	Des céramiques
Matériaux conducteurs	CHAUFFAGE Courants induits + effet Joule	La plupart des métaux

Figure A.I.7 : Induction électromagnétique et interactions avec la matière.

Le principe du chauffage par induction électromagnétique est basé sur deux phénomènes physiques :

- l'induction électromagnétique,
- l'effet Joule :

L'induction électromagnétique est le vecteur de transfert de chaleur depuis la source vers l'objet à chauffer.

Quand une boucle d'un matériau conducteur (Figure A.I.8(a)) est placé dans un champ magnétique, on voit apparaitre au bord de la boucle une tension induite, définie par :

$$E = \frac{d\Phi}{dt} \qquad \textit{A.I.5}$$

Où : E : Tension induite (V),
Φ : Flux magnétique (Wb),
T : temps (s).

Quand la boucle est mise en court-circuit, la tension induite E va entrainer l'apparition d'un courant de court-circuit circulant dans le sens opposé au phénomène qui le génère (Figure A.I.8(b)). C'est la loi de Faraday-Lenz.

Si un conducteur plein (ex. : cylindre) est soumis à une variation de flux magnétique (ou placé dans un champ magnétique alternatif), on voit apparaitre des courants induits, comme dans le cas de la boucle fermée (Figure A.I.9). Ces courants induits, aussi appelés courants de Foucault, circulent de façon non-homogène dans le cylindre. Les courants de Foucault, via la résistance électrique interne du cylindre, viennent chauffer le conducteur, conformément à la loi de Joule.

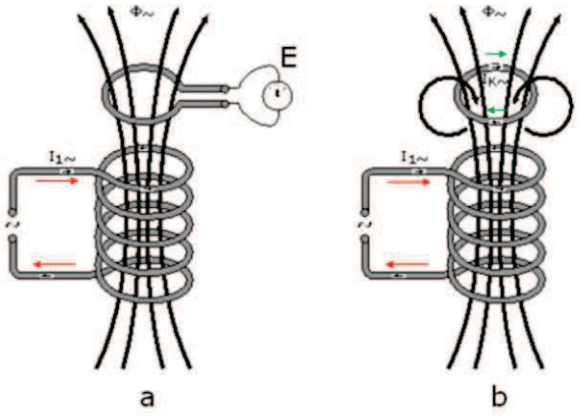


Figure A.I.8 : Illustration de la loi de Faraday [CAL07].

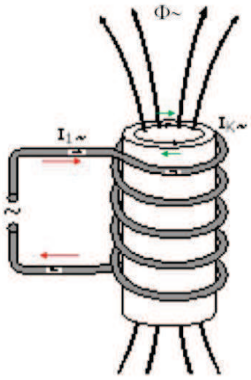


Figure A.I.9 : Induction électromagnétique et courants de Foucault induits [CAL07].

L'effet Joule permet ainsi de générer la chaleur au sein même du matériau. Lorsqu'un courant d'intensité I [A] parcourt un conducteur électrique de résistance R [Ω], la puissance dissipée dans le conducteur est définie par :

$$P = R \times I^2 \ [W] \qquad \textbf{A.I.6}$$

Pour la plupart des applications de chauffage par induction, la résistance R ne peut pas être facilement déterminée du fait de la distribution non-uniforme des courants de Foucault dans l'échantillon.

Une caractéristique générale des courants alternatifs est de ne pas utiliser toute la surface utile des conducteurs pour circuler. Ceux-ci se concentrent en effet sur la périphérie des conducteurs : c'est l'effet de peau. Les courants de Foucault induits dans le matériau à chauffer sont donc plus importants en périphérie qu'au cœur de l'objet. Il en résulte que la chaleur est principalement générée en périphérie de la pièce. La profondeur de pénétration δ, définie comme l'épaisseur de la couche surfacique dans laquelle circule 87% de la puissance générée (Figure A.I.10) caractérise l'effet de peau.

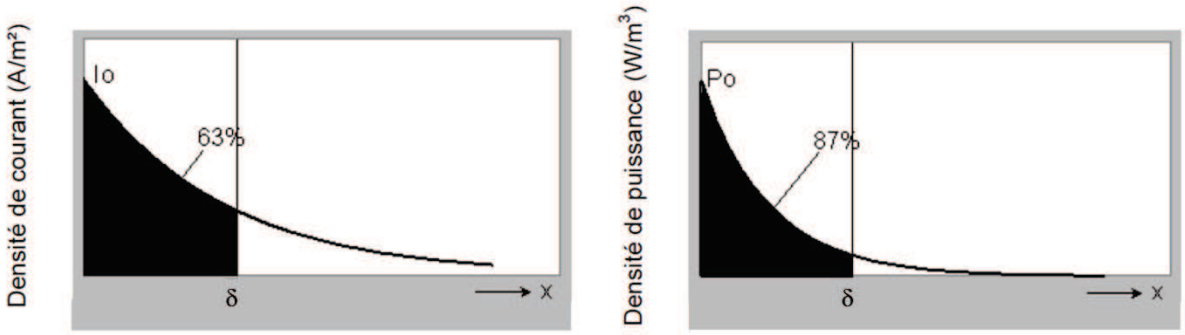


Figure A.I.10 : Définition de la profondeur de pénétration en fonction de la densité de courant ou de la densité de puissance [CAL07].

La profondeur de pénétration peut être déduite des équations de Maxwell. Pour une charge cylindrique d'un diamètre très supérieur à δ, la profondeur de pénétration est définie par :

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi \times \mu \times f \times \sigma}} = \sqrt{\frac{1}{\pi . \mu_0}} . \sqrt{\frac{1}{f . \sigma . \mu_r}} \qquad \textit{A.I.7}$$

$$\boldsymbol{\delta = 503,3 . \sqrt{\frac{1}{f . \sigma . \mu_r}}} \qquad \textit{A.I. 8}$$

Avec : δ : profondeur de pénétration (m),
σ : conductivité électrique (S/m),
μ : perméabilité magnétique du matériau (H/m) ($\mu = \mu_0.\mu_r$ avec μ_0 = perméabilité magnétique du vide = $4\pi.10^{-7}$ H/m et μ_r = perméabilité relative),
f : fréquence (Hz).

La profondeur de pénétration dépend à la fois des caractéristiques du matériau à chauffer (ρ, μ) et de la fréquence du courant alternatif le parcourant. La fréquence est donc un levier de contrôle de la profondeur de pénétration.

Pour des matériaux non-magnétiques (ex. : cuivre, aluminium…), le coefficient de perméabilité magnétique $\mu r = 1$, alors que les matériaux ferro-magnétiques (ex. : fer et autres aciers, nickel…) ont un coefficient de perméabilité beaucoup plus élevé. Ces matériaux offrent donc des profondeurs de pénétration beaucoup moins grandes.

La perméabilité magnétique des matériaux ferromagnétiques dépend fortement de la nature du matériau et des conditions imposées (température, intensité du champ magnétique…). Toutefois, au-delà de la température de Curie, la perméabilité chute brutalement à $\mu_r = 1$, ce qui engendre une hausse rapide de la profondeur de pénétration.

b. Installations de chauffage par induction

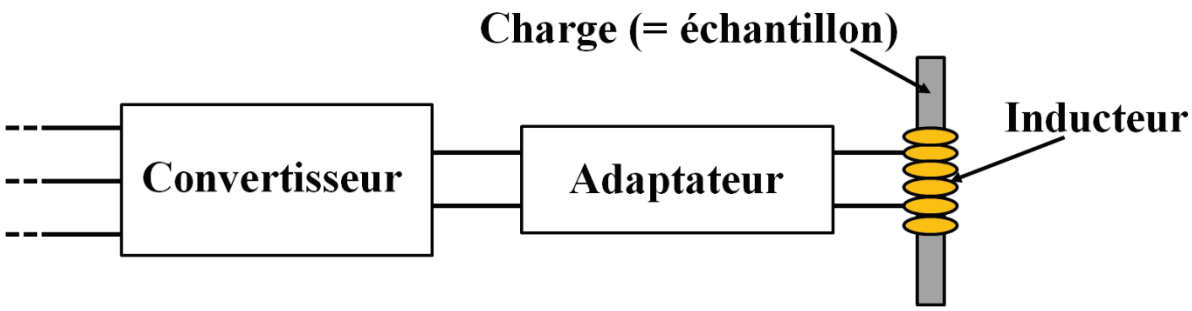


Figure A.I.11 : Schéma général d'une installation de chauffage par induction [inspiré de CAL07].

La Figure A.I.11 montre le schéma de principe d'une installation de chauffage par induction. On trouve à partir du réseau électrique :

- un convertisseur permettant de faire varier la fréquence d'alimentation du circuit,
- un adaptateur (constitué de condensateurs de capacité C variable et de bobines d'inductance L variable) nécessaire à l'ajustement des tensions et permettant de générer les courants électriques à la fréquence souhaitée,
- un conducteur transportant un courant électrique haute-fréquence, appelée inducteur ou bobine d'induction, permettant de générer un champ électromagnétique.

Les installations de chauffage inductif doivent inclure un système de refroidissement pour le convertisseur de fréquence et pour l'inducteur. Pour la plupart des applications, l'inducteur est un tube en cuivre creux se présentant comme un enroulement venant entourer l'objet à chauffer. Plus la bobine est proche de la surface de la pièce, plus le transfert du flux magnétique est intense ; lors de la conception, il faut donc minimiser l'épaisseur de l'entrefer, c'est-à-dire la zone entre la bobine d'induction et la pièce à traiter.

II. Chauffage et frittage des matériaux étudiés

1. Frittage conventionnel et ultrarapide de matériaux céramiques : les composites alumine-zircone.

a. *Frittage conventionnel de composites oxyde-oxyde*

i. *Alumine et zircone*

L'alumine α pure est l'un des matériaux céramiques les plus couramment utilisés dans le monde de l'industrie. De ce fait, ce matériau a fait l'objet de nombreuses études [BER07 – DIL06– RAE09 – XUE90]. Seules quelques études de frittage de référence sont résumées ci-après.

Raether et Horn [RAE09] ont étudié une alumine *α* ultrapure (> 99,99%) avec une taille de particules d_{50} de 200 nm en utilisant une approche MSC (cf. Partie B.II.2.b.ii). Pour de faibles vitesses de chauffage (< 2°C/min), l'énergie d'activation apparente pour le frittage est de l'ordre de 1000 kJ/mol ; pour des vitesses de chauffage > 5°C/min (jusqu'à 20°C/min), celle-ci est de l'ordre de 500 kJ/mol. Toutefois, les auteurs apportent peu de précision sur le mécanisme gouvernant la densification.

Bernard-Granger et Guizard [BER07a] ont également mené, il y a quelques années, une étude sur la densification et la croissance de grains au cours du frittage d'une poudre d'alumine *α* ultrapure (Taimicron TM-DAR, 14 m²/g) présentant une taille de grains d'environ 110 nm. L'étude du frittage de cette alumine α a été réalisée selon une approche trajectoire de frittage et énergie d'activation. Les courbes de densification (Figure A.II.1) mettent en évidence un début de densification dès 1000°C quelque soit la vitesse de chauffage. Cette figure montre également un décalage des courbes vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffage augmente.

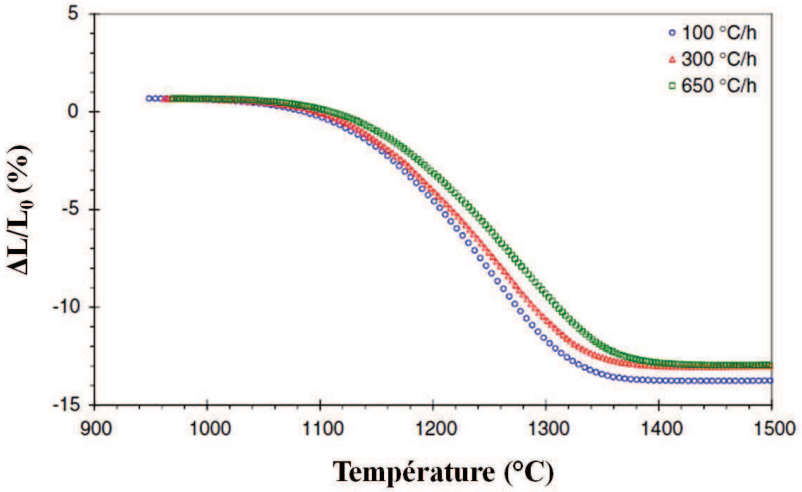


Figure A.II.1 : Courbes de retrait linéaire obtenues pour différentes vitesses de chauffage (1.7, 5 et 11°C/min) dans le cas de comprimés d'alumine α ultrapure (110 nm, densité à cru : 63%) [BER07a]

La courbe « taille de grains en fonction de la densité relative », appelée aussi trajectoire de frittage, obtenue expérimentalement en frittage isotherme montre que tous les points expérimentaux se situent sur la même courbe, malgré des températures de frittage différentes (Figure A.II.2). Cette observation indique qu'une multitude de combinaison « température/temps de palier » conduisent à la même microstructure après frittage [BER07a]. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé la méthode dite de « Constant Heating Rate » (CHR) pour déterminer l'énergie d'activation apparente pour la

densification. D'après Bernard-Granger et Guizard [BER07a], la valeur moyenne obtenue, de 1095 ± 55 kJ/mol (≈ 600 + 450 kJ/mol), suggère deux mécanismes gouvernant la densification : i) la formation initiale de défauts ponctuels (aussi appelée réaction d'interface RI) caractérisée par une énergie d'activation apparente de l'ordre 630 kJ/mol, ii) la diffusion aux joints de grains DJG des cations d'Al^{3+}, énergie d'activation apparente de l'ordre de 420 kJ/mol. Pour les très faibles tailles de cristallites les chemins de diffusion deviennent très courts et la cinétique apparente de frittage résulterait de la combinaison de ces deux mécanismes agissant en série ; l'inverse de la vitesse de densification apparente serait alors égal à la somme des inverses des vitesses de frittage de chacun de ces mécanismes en série :

$$\frac{1}{\dot{\rho}} = \frac{1}{\dot{\rho}_{RI}} + \frac{1}{\dot{\rho}_{DJG}} \qquad \textit{A.II.1}$$

Ce concept de réaction d'interface à été introduit en 1969 par ASHBY [ASH69] pour expliquer le comportement en fluage de matériaux à grains ultrafins : il a été ensuite développé par différents auteurs [ART83 - GRE70] et une variation de la vitesse de fluage avec l'inverse de la taille des cristallites a été proposée quand ce mécanisme gouverne le fluage. Pour les matériaux à grains ultrafins (< 150 nm) ce mécanisme de réaction d'interface pourrait être le mécanisme gouvernant la cinétique de frittage aussi longtemps que la taille des grains reste nanométrique. Il ne semble pas qu'une loi reliant explicitement une vitesse de frittage (densification) par réaction d'interface à la taille des grains ait été proposée dans la littérature.

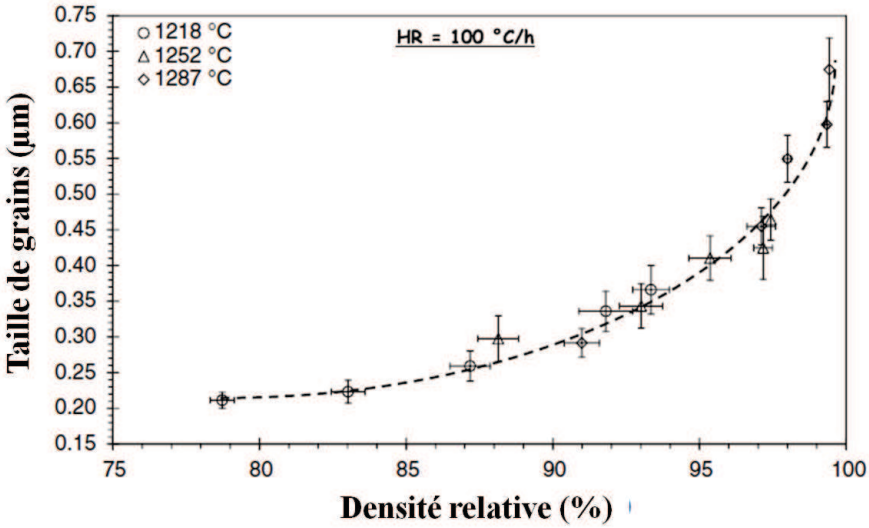


Figure A.II.2 : Trajectoire de frittage établie par Bernard-Granger et al. [BER07a] pour de l'alumine α ultrapure (110 nm, densité à cru : 63%).

La zircone yttriée (yttria-stabilized zirconia) est également une céramique intéressante pour de multiples applications. La zircone yttriée est utilisée comme matériau réfractaire (assez bonne inertie aux moyennes températures et à différents environnements hostiles), comme électrode dans les piles à combustible solide (matériau conducteur ionique) et dans des applications techniques plus spécifiques (hautes valeurs de résistance à la rupture du fait du phénomène de renforcement par transformation de phase, cf. Partie B.I.1.a) [BER07b – MAZ09].

Bernard-Granger et Guizard [BER07b] ont également étudié une zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 (Tosoh, 16 m²/g soit environ 60 nm) de la même manière que pour l'alumine *α* [BER07a] (cf. ci-dessus), avec une approche trajectoire de frittage et énergie d'activation apparente pour la

densification. La Figure A.II.3 permet de voir l'effet de la vitesse de chauffage sur les courbes de densification. Quelle que soit la vitesse de chauffage, la densification débute vers 900°C. Toutefois, au-delà de 1100°C et pour une température donnée, plus la vitesse de chauffage est faible et plus la densité relative est élevée. Ce phénomène est connu et a également été observé lors de précédentes études portant sur la zircone, l'alumine et des composites alumine/zircone [SAT96 – WAN91]. Le décalage des courbes vers les hautes températures quand la vitesse de chauffage augmente peut être expliqué par le fait que pour des vitesses de chauffage moins élevées, le comprimé est exposé en température pendant un temps plus long au frittage lors du chauffage jusqu'à une même température maximale de frittage. Le comprimé se densifie alors plus lorsque la vitesse de chauffage est plus faible [SAT96]. Bernard-Granger et Guizard [BER07] suggère également que ce phénomène pourrait être lié à un effet stimulant de la diffusion de surface sur la densification à faibles vitesses de chauffage prolongeant l'étape de formation des ponts de frittage.

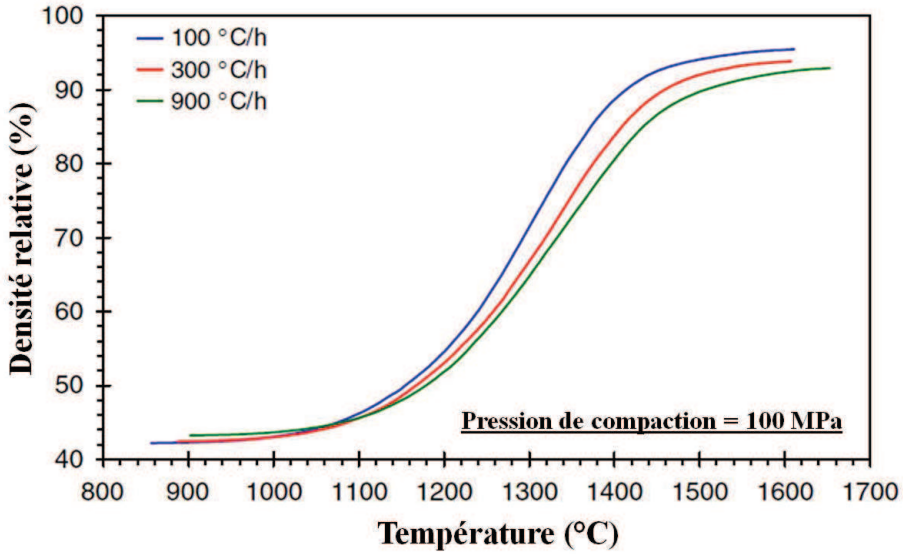


Figure A.II.3 : Courbes de densification de comprimés à cru de zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 (60 nm, densité à cru 42-43%) obtenues pour différentes vitesses de chauffage : 1.7, 5 et 15°C/min [BER07b].

L'étude menée par Bernard-Granger et Guizard [BER07b] sur la trajectoire de frittage de la poudre de zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 a conduit à la courbe présentée sur la Figure A.II.4. Comme dans le cas de l'alumine α, l'ensemble des points expérimentaux semblent correspondre à une même trajectoire unique, quels que soient la température de frittage, le temps de palier et la vitesse de chauffage. D'après Bernard-Granger et Guizard [BER07b] et comme dans le cas de l'alumine *α* [BER07a], ceci suggère que la taille de grains est fonction uniquement de la densité relative et donc qu'une multitude de conditions expérimentales de frittage conduisent à la même microstructure lors d'un chauffage classique.

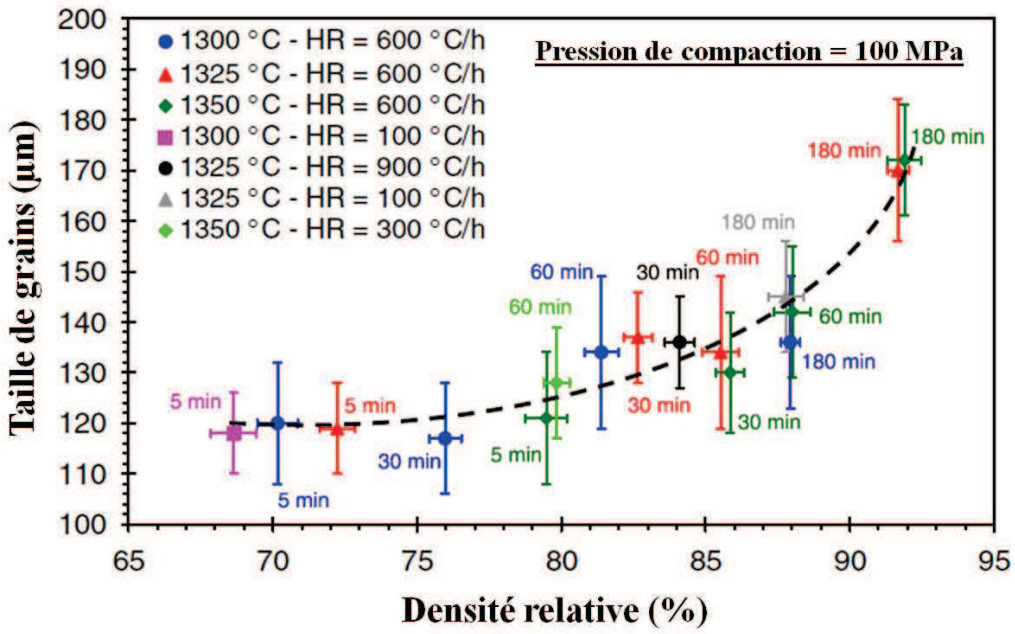


Figure A.II.4 : Trajectoire de frittage établie par Bernard-Granger et al. [BER07b] pour une zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 (60 nm, densité à cru : 42-43%).

La détermination de l'énergie d'activation apparente pour la densification de la zircone yttriée étudiée conduit à une valeur de 935 kJ/mol pour une densité relative de 73% et de 310 kJ/mol pour une densité relative de 90,9% [BER07b] ; la valeur de l'énergie d'activation diminue progressivement avec l'augmentation de la densité relative. Ce large intervalle inclue la valeur de l'énergie d'activation apparente généralement rapportée dans la littérature pour la zircone yttriée quadratique soit 615-650 kJ/mol [MAT05 – WAN91] ; toutefois aucune valeur pertinente n'a été rapportée dans le cas de la zircone quadratique concernant la diffusion des ions Zr^{4+}, Y^{3+} ou O^{2-} [BER07b]. Des études ont été menées pour de la zircone cubique stabilisée (Y_2O_3) ; Oishi et *al.* [OIS83] ont montré que l'énergie d'activation apparente pour la diffusion des cations Zr^{4+} dans la zircone cubique est d'environ 310 kJ/mol [BER07b]. Or cette valeur d'énergie d'activation apparente est exactement la même que celle obtenue pour la densification de la poudre de zircone yttriée étudiée pour une densité relative de 90,9%. D'après Bernard-Granger et Guizard [BER07b], l'évolution de l'énergie d'activation apparente pour la densification de la poudre de zircone yttriée étudiée suggère deux régimes gouvernant la densification comme dans le cas de l'alumine α pure : i) la formation initiale de défauts ponctuels (réaction d'interface), ii) la diffusion aux joints de grains des cations Zr^{4+}, énergie d'activation apparente de l'ordre de 310 kJ/mol [BER07b]. L'énergie d'activation apparente pour la densification serait liée aux contributions de ces deux mécanismes agissant en série. Au tout début du frittage la taille de grain est très petite, la réaction d'interface gouverne la densification, d'où la valeur élevée d'énergie d'activation apparente. Quand la densité relative est plus élevée que 90%, la croissance granulaire a fait que les chemins de diffusion ont augmenté de longueur ; dans ce cas, la densification est uniquement gouvernée par la diffusion aux joints de grains des cations Zr^{4+} et la valeur de l'énergie d'activation apparente est d'environ 310 kJ/mol. Ainsi, au début du frittage la contribution de la réaction d'interface est dominante pour la valeur de l'énergie d'activation apparente de la densification ; d'où la diminution de l'énergie d'activation apparente pour la densification quand la croissance de grain devient significative aux densités relatives élevées [BER07b].

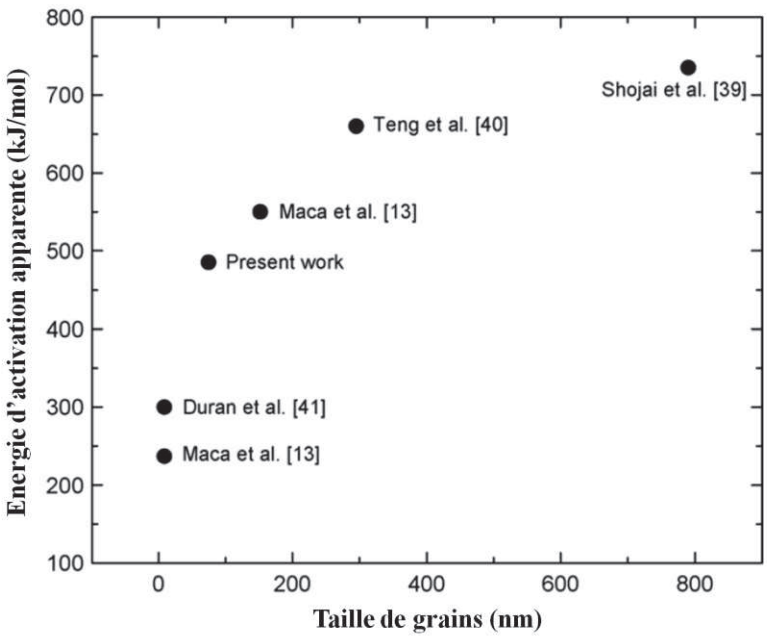


Figure A.II.5 : Effet de la taille des particules élémentaires d'une poudre de zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 (Y-TZP : Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystal) sur l'énergie d'activation apparente pour le frittage [MAZ09].

Quelques années plus tard, Mazaheri et *al.* [MAZ09] ont appliqué la méthode dite MSC (cf. Partie B.II.2.b.ii) à des comprimés d'une poudre de zircone yttriée à 3%mol. d'Y_2O_3 (poudre Tosoh, zircone quadratique Y-TZP, 16 m²/g, densité à cru : 43% – même type de poudre que celle étudiée par Bernard-Granger et Guizard [BER07b]). L'énergie d'activation apparente pour le frittage a été estimée à 485 ± 12 kJ/mol. Comme Bernard-Granger et Guizard [BER07b], les auteurs suggèrent que cette valeur est une moyenne de l'énergie d'activation apparente de différents mécanismes de frittage superposés ; la dépendance de la valeur de l'énergie d'activation apparente pour le frittage à la taille de grains des particules primaires (Figure A.II.5) confirme d'après les auteurs la présence de plusieurs mécanismes de frittage. Mazaheri et *al.* [MAZ09] viennent donc par leur étude confirmer les conclusions précédemment énoncées par Bernard-Granger Guizard [BER07b].

ii. Les composites riches en ZrO_2

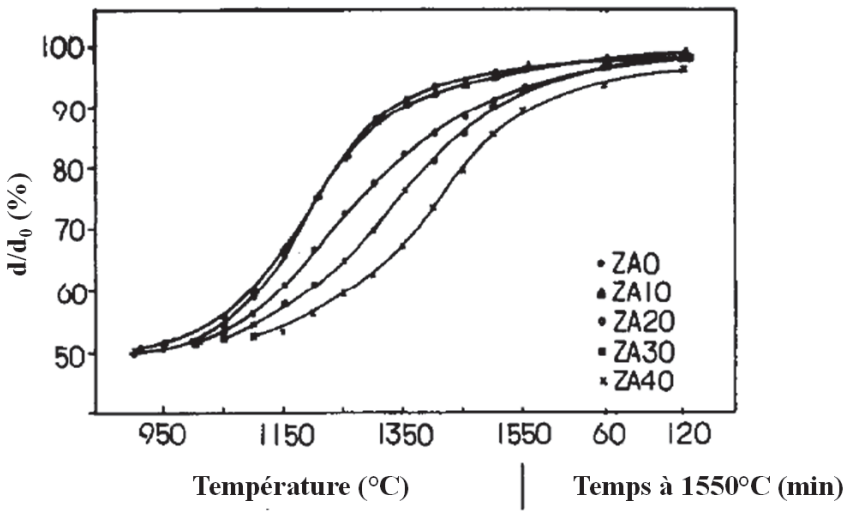


Figure A.II.6 : Courbes de densification de comprimés de zircone/alumine (ZA0 sans alumine, ZA10 10%vol. d'alumine, ZA40 40%vol. d'alumine) lors d'un frittage à vitesse de chauffage constante de 10°C/min jusqu'à 1550°C suivi d'un maintien à 1550°C pendant 2 h [SHI95].

Shi et Yen [SHI95] ont étudié le frittage de composites zircone/alumine avec différentes teneurs en alumine : 0, 10, 20, 30 et 40%vol. d'Al_2O_3. L'alumine α utilisée (Sumitomo Co.) présente une taille de grains d'environ 230 nm et la zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 (Y-TZP) une taille de grains d'environ 22 nm : le ratio taille de grains matrice/inclusions est donc d'environ $R = D_{matrice}/D_{inclusions} = 0{,}1$. Cette étude a montré que la présence d'inclusions d'alumine avec une teneur supérieure ou égale à 20%vol. retarde la densification comme le montre la Figure A.II.6. Selon les auteurs, les particules d'alumine entravent le retrait des composites à relativement faibles températures (≤ 1300°C) auxquelles seule la phase de zircone subit le retrait le plus élevé et conduit à une vitesse de densification accrue à et au-dessus de 1300°C. Il semble donc d'après les auteurs que le retard à la densification observée de ces composites soit dû à la présence de grosses particules d'alumine dans la matrice de zircone à taille de grains plus petite et à la distribution bimodale des pores dans le comprimé à cru du fait de la présence de grosses particules (Figure A.II.7) ; le retard observé est donc essentiellement lié à un effet mécanique.

En 2005, Matsui et *al.* [MAT05] ont étudié l'effet de l'alumine sur l'étape initiale du frittage d'une fine poudre de zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 (poudre Tosoh, environ 36-37 nm). Ils ont pour cela analysé le comportement en frittage de deux poudres de compositions différentes : une poudre 3YS sans alumine et une poudre 3YSE contenant 0,25%m. d'Al_2O_3 (100m²/g soit ~ 15 nm). La Figure A.II.8 permet de voir l'effet de la présence d'alumine sur le frittage d'une fine poudre de ZrO_2 lors d'un chauffage à 5°C/min jusqu'à 1600°C. Le début de la densification débute aux environs de 1000°C quelque soit la poudre 3YS ou 3YSE. La densité relative de la poudre 3YSE (avec Al_2O_3) est plus élevée que celle de la 3YS à des températures supérieures ou égales à 1140°C. La vitesse de densification de la 3YSE augmente plus rapidement que celle de la 3YS quand la température dépasse environ 1130°C et la température du pic maximum de la courbe de vitesse de densification de la 3YSE est décalée vers les plus basses températures. Ces observations suggèrent donc que la présence d'Al_2O_3 augmente la vitesse de densification de la zircone dans la gamme des faibles températures (≤ 1400°C). La Figure A.II.9 confirme que la présence d'une faible quantité d'Al_2O_3 dans une fine poudre de zircone yttriée augmente significativement la vitesse de frittage, alors que le processus de croissance des grains est peu touché. L'analyse en termes d'énergie d'activation apparente E_a pour le frittage (selon la méthode de Wang et Raj [WAN91]) montre que la présence d'Al_2O_3 dans la fine poudre de zircone diminue la valeur de l'E_a lors de l'étape initiale de frittage (Figure A.II.10), pouvant expliquer la vitesse de densification plus élevée de la poudre 3YSE.

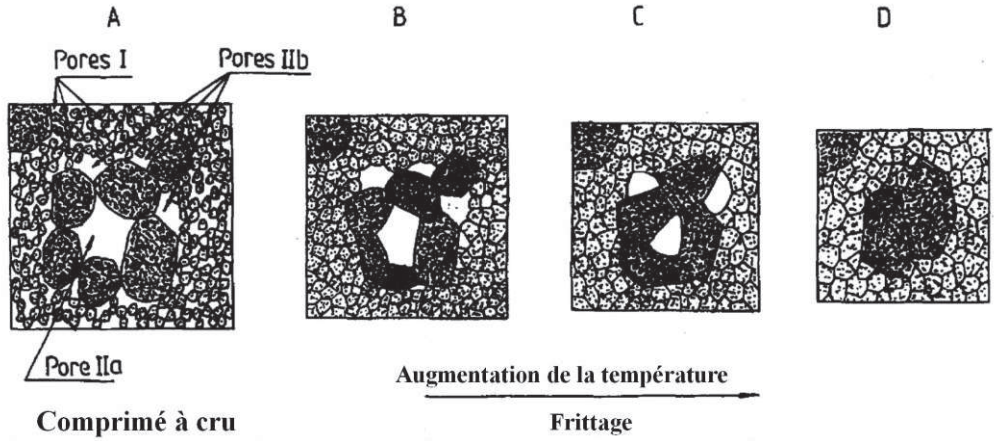


Figure A.II.7 : Modèle de microstructure pour l'élimination de différents types de pores : (A) distribution bimodale des pores dans le comprimé à cru, (B) Elimination des pores de type I à relativement faibles températures, (C) pores de type Ia commence à voir leur taille diminuer et les pores de type IIb deviennent instables du fait de la croissance de grains de la zircone lorsque la température augmente, et (D) les pores de type II sont éliminés à haute température (~ 1550°C) [SHI95]

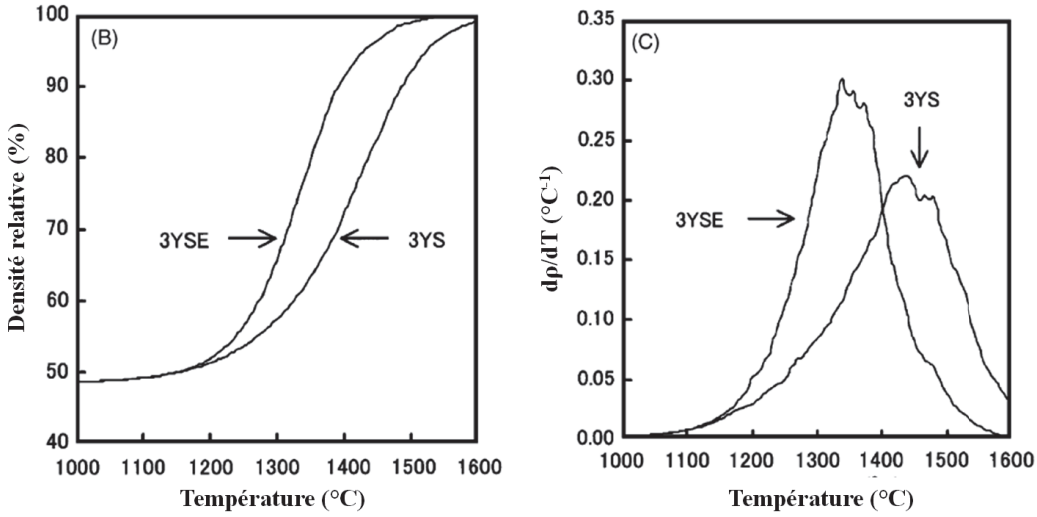


Figure A.II.8 : Evolution de la densité relative et de la vitesse de densification avec la température des poudres 3YS (zircone quadratique sans alumine) et 3YSE (zircone quadratique avec 0,25 % molaire d'alumine nanométrique) lors d'un chauffage à 5°C/min sous air [MAT05].

Selon les auteurs [MAT05], la présence d'Al_2O_3 dans la poudre fine de ZrO_2 entraine un changement du mécanisme de frittage prédominant : le mécanisme passe d'une diffusion aux joints de grains à une diffusion en volume. Bien que l'alumine et la zircone (sans Y_2O_3) soient connus pour présenter une solubilité mutuelle très limitée (~0,1% à 1300°C), la solubilité de l'alumine dans la zircone augmente avec la température [MAT05]. Matsui *et al.* [MAT05] interprètent ainsi l'augmentation de la vitesse de densification de la poudre 3YSE comme étant liée à la solubilité de l'alumine dans la zircone ; la dissolution de l'alumine dans la zircone serait ainsi responsable du changement de mécanisme de diffusion.

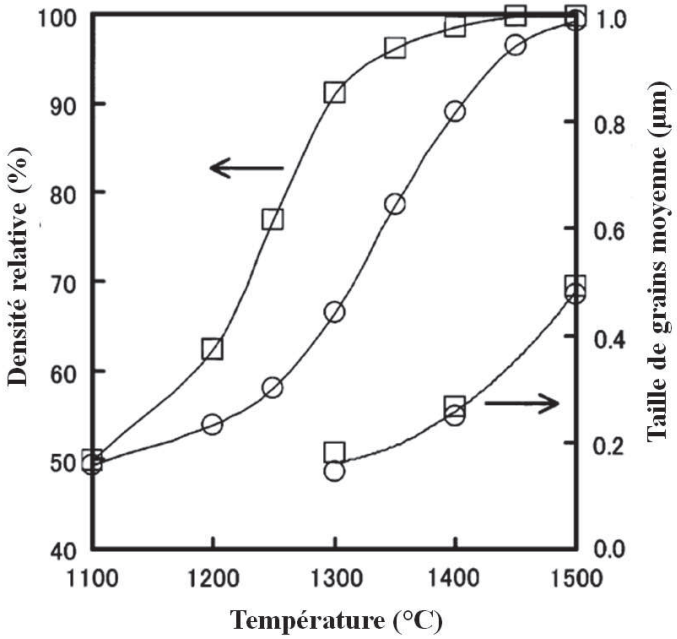


Figure A.II.9 : Evolution de la densité relative et de la taille de grains moyenne avec la température de frittage des poudres 3YS et 3YSE. Le palier à chaque température de frittage est de 2h. Les ronds (○) et les carrés (□) représentent la poudre 3YS et 3YSE respectivement. [MAT05]

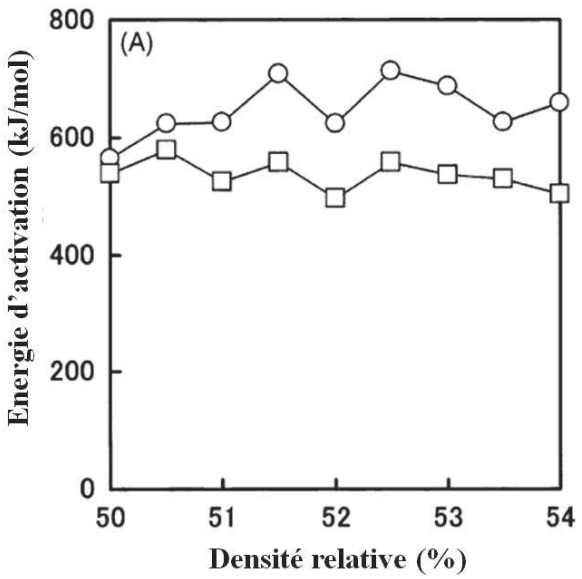


Figure A.II.10 : Energie d'activation apparente pour la densification lors de l'étape initiale du frittage (densité relative entre 50 et 54%). Les ronds (○) et les carrés (□) représentent respectivement la poudre 3YS et 3YSE [MAT05].

Quelques années plus tard, Matsui *et al.* [MAT08] ont complété leur étude, présentée précédemment [MAT05], en s'intéressant à plusieurs teneurs d'alumine dans la fine poudre de zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 (poudre Tosoh, environ 36-37 nm) : 0.1, 0.25, 0.5 et 1%m. La Figure A.II.11 confirme que la présence d'Al_2O_3 dans la zircone entraine une accélération de la densification sans que cela n'affecte la taille de grains moyenne de la zircone. Toutefois, on peut observer une saturation de cet effet pour une teneur supérieure à 0,5%m d'Al_2O_3. Dans cette étude, les auteurs confirment que la présence d'Al_2O_3 entraine une modification du mécanisme de diffusion mis en jeu : passage d'un mécanisme de diffusion aux joints de grains (GBD, grain boundary diffusion) à une diffusion en volume (VD, volume diffusion). D'après Matsui *et al.* [MAT05 – MAT08], l'augmentation de la vitesse de densification avec la teneur en alumine dans la zircone (pour une teneur inférieure ou égale à 0,5%m. au-delà il y a saturation de l'effet) peut être interprétée par la dissolution de l'alumine aux joints de grains de la zircone.

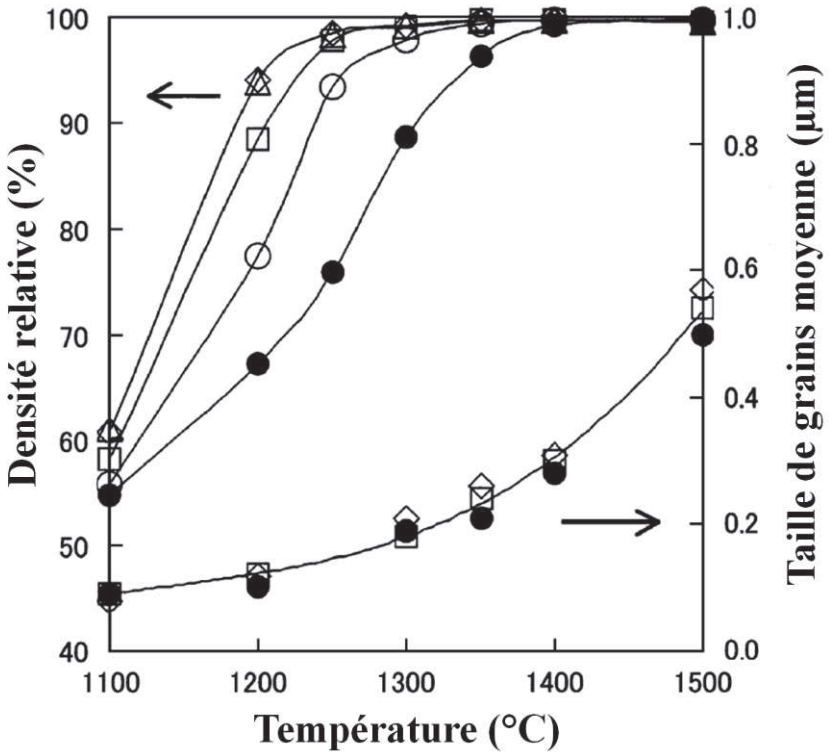


Figure A.II.11 : Evolution de la densité relative et de la taille de grains moyenne avec la température de frittage des poudres à 0 (3Y000A), 0.1 (3Y010A), 0.25 (3Y025A), 0.5 (3Y050A) et 1 (3Y100A)%m. d'Al_2O_3 nanométrique. Le palier à chaque température de frittage est de 2h. Les ronds pleins (●), les ronds creux (○), les carrés (□), les triangles (Δ) et les losanges (◊) représentent respectivement la poudre 3Y000A, 3Y010A, 3Y025A, 3Y050A et 3Y100A. [MAT08]

Batista et Mucillo [BAT11] ont publié en 2011 un article sur la densification d'une poudre de zircone yttriée à 8%mol. Y_2O_3 (Tosoh, 25.6 nm) contenant de l'oxyde de nickel NiO (différents précurseurs avec des tailles de grains allant de 21 à 251 nm) dans différentes proportions (0 à 5%mol.). Les auteurs montrent qu'une teneur inférieure ou égale à 1% mol. de NiO (limite de solubilité du NiO dans la zircone yttriée) entrainait une accélération de la densification (Figure A.II.12) ; au-delà de cette teneur, il y a un effet de saturation. La densité relative d'échantillons contenant 4,6%mol. NiO ou plus, valeur largement au-dessus de la limite de solubilité, est plus faible que celle de comprimés de zircone yttriée pure, même pour des temps de palier plus élevés. Selon les auteurs, ce phénomène est lié au fait que dans ces échantillons à forte teneur en NiO, deux processus de densification ont lieu simultanément : un pour la zircone yttriée et l'autre pour le NiO ; or les cinétiques de densification de la zircone yttriée sont plus élevées que celle du NiO [MAT08]. Batista et Mucillo [BAT11] interprètent cette accélération de la densification par effet de la teneur en NiO sur les mécanismes de diffusion ; en effet, leur étude montre que l'énergie d'activation pour la diffusion en volume décroit avec l'augmentation de la teneur en NiO, alors que celle pour la diffusion aux joints de grains semble indépendante de l'ajout de NiO.

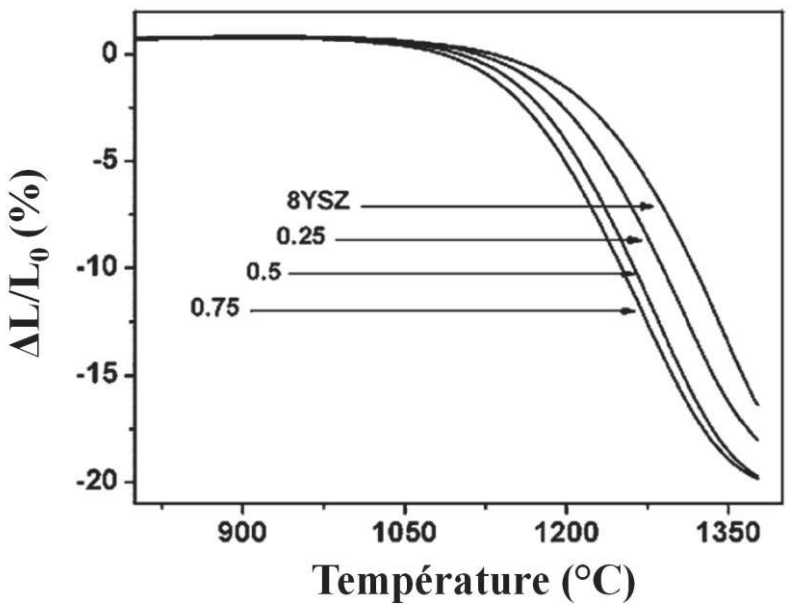


Figure A.II.12 : Courbes de retrait linéaire en fonction de la température lors d'un frittage à 8°C/min jusqu'à 1380°C de la poudre de zircone yttriée à 8%mol. Y_2O_3 avec différentes teneurs en NiO : 0, 0.25, 0.5 et 0.75%mol. [BAT11].

iii. Les composites riches en Al_2O_3-α

En 1990, Wang et Raj [WAN90] ont déterminé l'énergie d'activation apparente pour la densification de différentes poudres céramiques en utilisant la méthode décrite dans la Partie B.II.2.b.i et adaptée de l'étude menée par Young et Cutler en 1970 [YOU70]. Dans cet article, Wang et Raj ont étudié le comportement en frittage d'une poudre d'alumine pure (taille de grains moyenne d'environ 270 nm) et d'une poudre d'alumine dopée avec 5%vol. ZrO_2 (Figure A.II.13). La Figure A.II.13 montre que l'ajout de zircone dans l'alumine entraine un décalage des courbes de densification vers les hautes températures, phénomène déjà reporté dans la littérature selon les auteurs. A partir des expériences de frittage à différentes vitesses de chauffage constantes (5, 10 et 20°C/min), les auteurs ont déterminé l'énergie d'activation apparente E_a lors de l'étape intermédiaire de frittage : pour l'alumine pure, $E_a = 440 \pm 40$ kJ/mol et pour l'alumine dopée avec 5%vol. ZrO_2, $E_a = 730 \pm 60$ kJ/mol. D'après Wang et Raj [WAN90], le mécanisme de frittage prédominant semble être la diffusion aux joints de grains.

En 1991, Wang et Raj [WAN91] ont complété leur précédente étude [WAN90] en s'intéressant à une gamme plus complète de compositions pour le système alumine-zircone. La Figure A.II.14 permet de voir l'évolution de l'énergie d'activation apparente du système alumine (270 nm) -zircone (25 nm) pour différentes compositions. L'alumine pure présente une énergie d'activation apparente de 440 ± 45 kJ/mol et la zircone pure, une énergie d'activation apparente de 615 ± 80 kJ/mol ; pour une teneur en zircone dans l'alumine entre 5 et 95%vol., l'énergie d'activation apparente pour le frittage de 700 ± 100 kJ/mol reste relativement constante. Selon les auteurs, le retard observé lors de la densification de composites alumine-zircone peut être lié à l'augmentation de l'énergie d'activation apparente lors de l'ajout de zircone. Il est également important de noter que l'addition de 2,8%mol. d'Y_2O_3 dans la zircone n'a pas d'effet significatif sur la valeur de l'énergie d'activation apparente. Selon Wang et Raj [WAN91], cette seconde étude confirme que le mécanisme de frittage prédominant est la diffusion aux joints de grains.

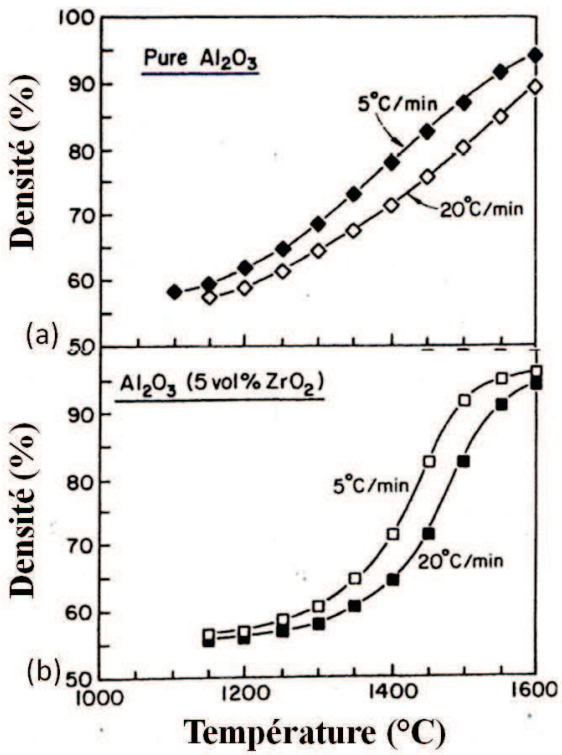


Figure A.II.13 : Courbes de densification obtenues lors d'expériences de frittage à vitesses de chauffage constantes : (a) alumine pure, (b) alumine dopée avec 5%vol. de zircone [WAN90].

L'étude de la microstructure (Figure A.II.15) montre que la présence de zircone a peu d'effet sur la croissance de grains de l'alumine lors des étapes initiales et intermédiaires de frittage (densité relative inférieure à 90%). Par contre, pour une densité relative supérieure à 90%, la croissance de grains a lieu brusquement dans le cas de l'alumine pure, mais elle reste réduite dans le cas du composite alumine-5%vol. ZrO_2. Cette croissance de grains rapide conduit ainsi à une taille de grains dans l'alumine pure trois fois plus élevée que celle observée pour l'alumine dans les composites contenant 5%vol. ZrO_2.Les particules de zircone aux joints de grains limitent donc la croissance de grains de l'alumine lors de l'étape finale du frittage [WAN91].

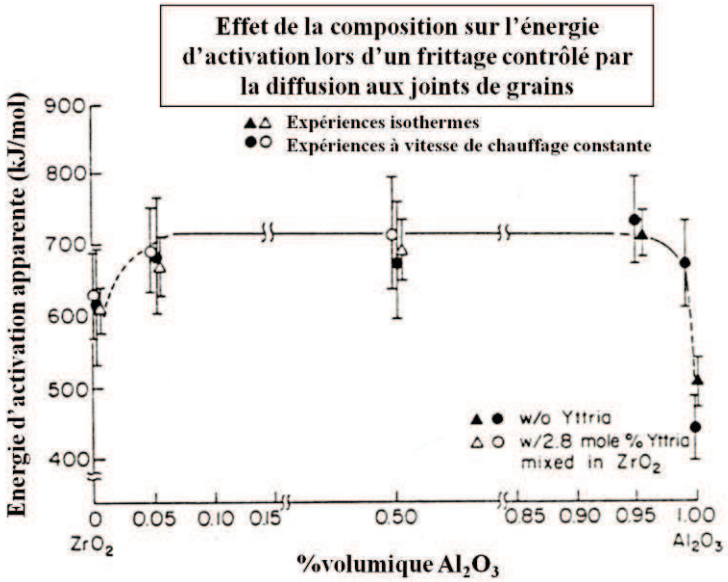


Figure A.II.14 : Variations de l'énergie d'activation apparente pour le frittage du système Al2O3/ZrO2 en fonction de la teneur en ZrO_2 dans l'alumine [WAN91].

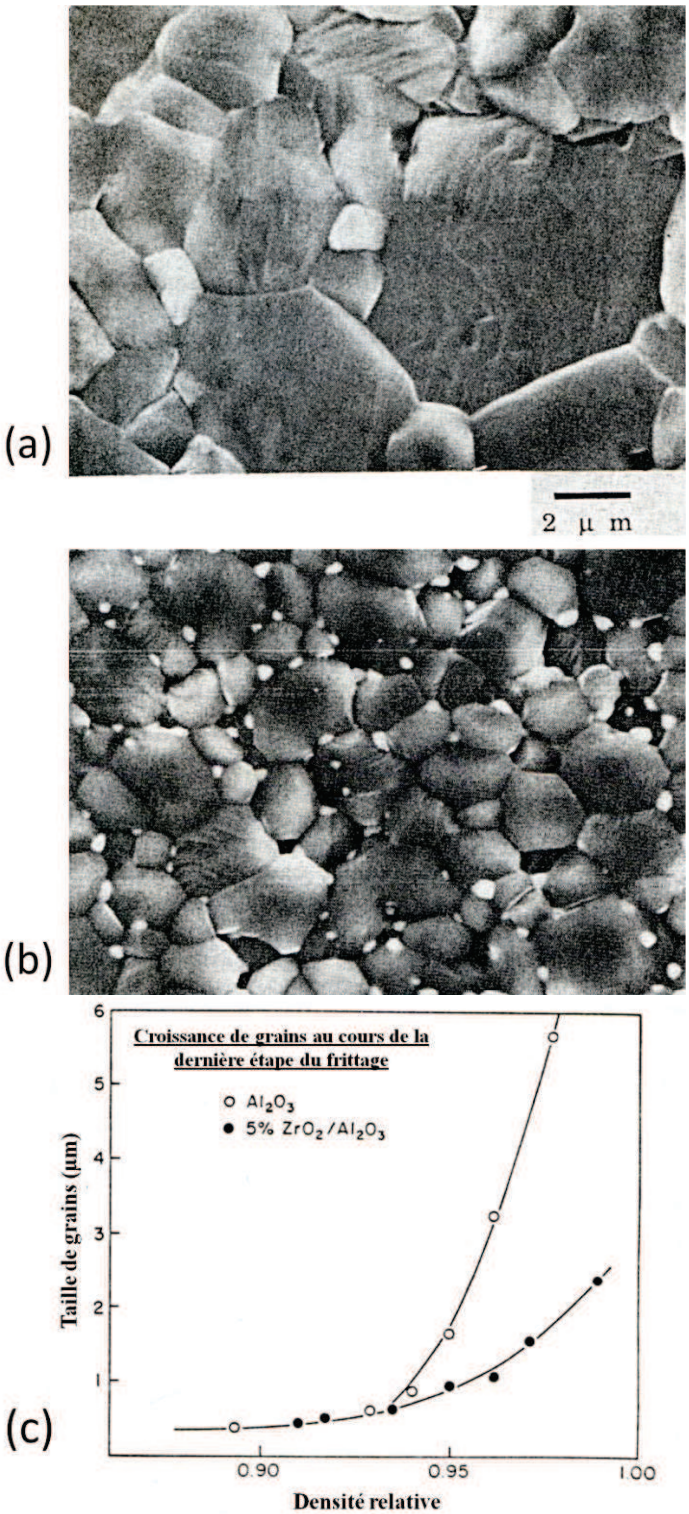


Figure A.II.15 : Microstructures obtenues après un frittage à 5°C/min jusqu'à 1700°C : (a) alumine pure, (b) alumine contenant 5%vol. ZrO_2. (c) Evolution de la taille de grains moyenne de l'alumine en fonction de la densité relative : (○) alumine pure, (●) composite alumine – 5%vol.zircone. [WAN91].

Sudre et Lange [SUD92] ont également étudié l'effet d'inclusions de ZrO_2 sur la densification d'une matrice alumine. Toutefois, dans leur étude, il s'agit de grosses inclusions de zircone yttriée à 9,5%mol. Y_2O_3 (taille des inclusions : 38 à 53 µm) dans une matrice Al_2O_3 assez fine (230 nm) avec différentes teneurs en ZrO_2 : 0, 9 et 30%vol. (Figure A.II.16). Le retard en termes de densification observé par les auteurs [SUD92] semble dans ce cas être lié essentiellement à un effet mécanique du fait de la présence d'inclusions de taille très élevée, notamment pour une teneur de 30%vol. ZrO_2. Il

semblerait ainsi que ce retard provienne soit de l'ouverture de larges fissures lors du frittage, soit du développement de régions poreuses qui ne se sont pas pleinement densifiées [SUD92].

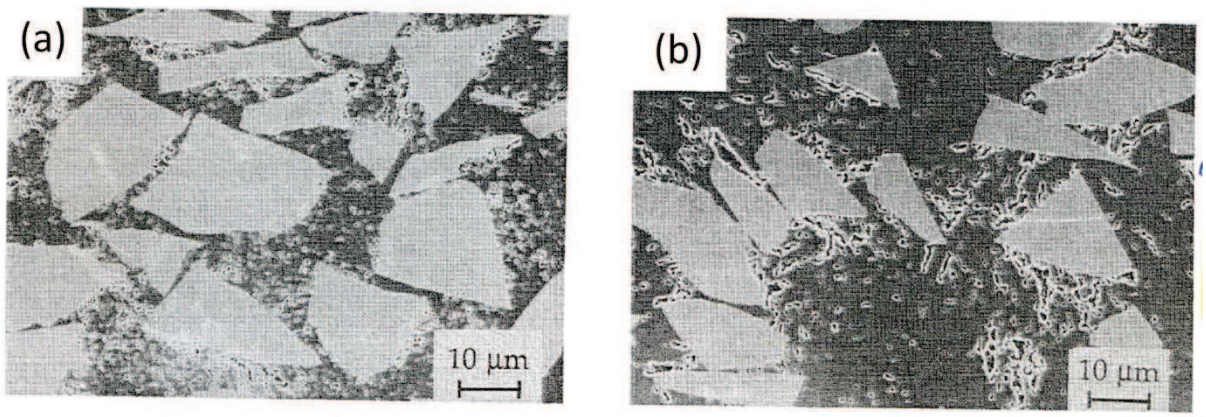


Figure A.II.16 : Microstructures de composites alumine (230 nm)-30%vol. ZrO_2 (> 20 µm) après un chauffage à 5°C/min jusqu'à : (a) 1600°C sans palier, (b) 1600°C avec palier de 10h [SUD92].

Rao *et al.* [RAO03] ont étudié les propriétés mécaniques de composites Al_2O_3-15%m. ZrO_2 (non-yttriée). Dans cette étude, l'alumine présente une taille de grains de l'ordre de 200 nm et la zircone, une taille de grains d'environ 10 nm soit $R = D_{matrice}/D_{inclusion} = 20$ (proche de notre cas). La Figure A.II.17 montre que dès 1400°C, les comprimés présentent une densité proche de la densité théorique. L'étude en termes de microstructures de ces composites montre qu'une faible quantité de grains de zircone est située aux joints de grains de l'alumine et que la plupart se situe au niveau des points triples (Figure A.II.18). L'augmentation de la température de frittage entraine une croissance des grains d'alumine et de zircone (Figure A.II.18) ; toutefois, la présence de fines particules de zircone au niveau des joints de grains entrave le mouvement des joints et contribue à diminuer la taille de grains de l'alumine. Dans cet article, les auteurs montrent également que l'ajout de 15%m. de particules nanométriques de zircone dans l'alumine permet d'améliorer la résistance à la flexion et la résistance à la rupture.

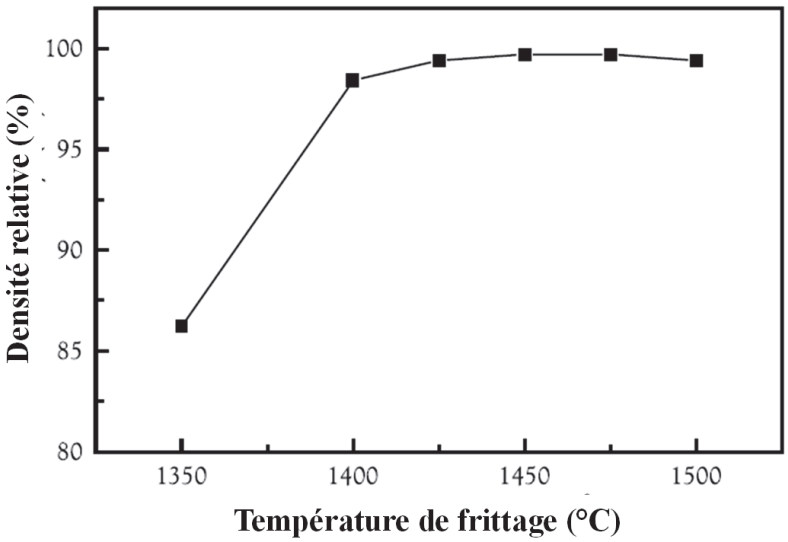


Figure A.II.17 : Evolution de la densité relative avec la température de frittage de composites alumine (200 nm) -15%m. ZrO_2 (10 nm) [RAO03].

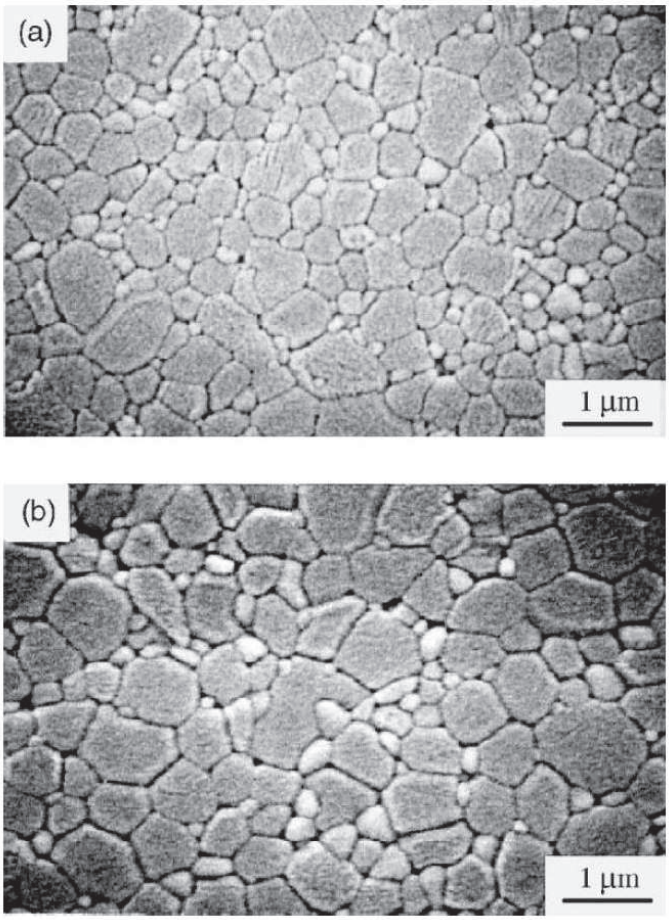


Figure A.II.18 : Photographies MEB de coupes transversales d'échantillons d'alumine (200 nm)-15%m.ZrO_2 (10 nm), frittés à : (a) 1425°C, (b) 1475°C [RAO03].

Casellas et al. [CAS05] ont analysé dans leur article des composites alumine-zircone (ZTA, zirconia toughened alumina) en termes de croissance granulaire. Les compositions étudiées sont : alumine pure, et composites alumine-zircone avec 5, 15 et 30%vol. ZrO_2 yttriée (3%mol. Y_2O_3). La Figure A.II.19 permet de voir l'évolution de la taille des grains de l'alumine et la zircone en fonction de la teneur en zircone. Il est clair d'après cette figure que l'addition de particules de zircone dans le système Al_2O_3-ZrO_2 conduit à une diminution de la taille de grains de la matrice (Al_2O_3) : plus la teneur en zircone est élevée, plus la taille de grains de l'alumine est faible. Les micrographies (Figure A.II.20) mettent en évidence la présence de « groupes » de particules de ZrO_2, dont la taille et le nombre sont manifestement plus élevés quand la teneur en ZrO_2 est plus importante. Ceci peut être expliqué par le fait que les particules de zircone sont généralement un ensemble de plus petites particules dans le cas de systèmes stabilisés par l'oxyde d'yttrium [CAS05].

Selon les auteurs [CAS05], la coalescence semble être le mécanisme de croissance dominant dans les composites Al_2O_3-ZrO_2 contenant une fraction volumique élevée de zircone, alors que dans les composites à plus faibles teneurs en ZrO_2 (< 5%vol. ZrO_2), la croissance semble être gouvernée par deux mécanismes : coalescence et phénomène de mûrissement d'Ostwald. Casellas et al. [CAS05] indiquent également que la solubilité de la zircone dans l'alumine étant très limitée, le mécanisme physique gouvernant la croissance de grains dans les composites Al_2O_3-ZrO_2 est la diffusion des ions à travers les joints de grains.

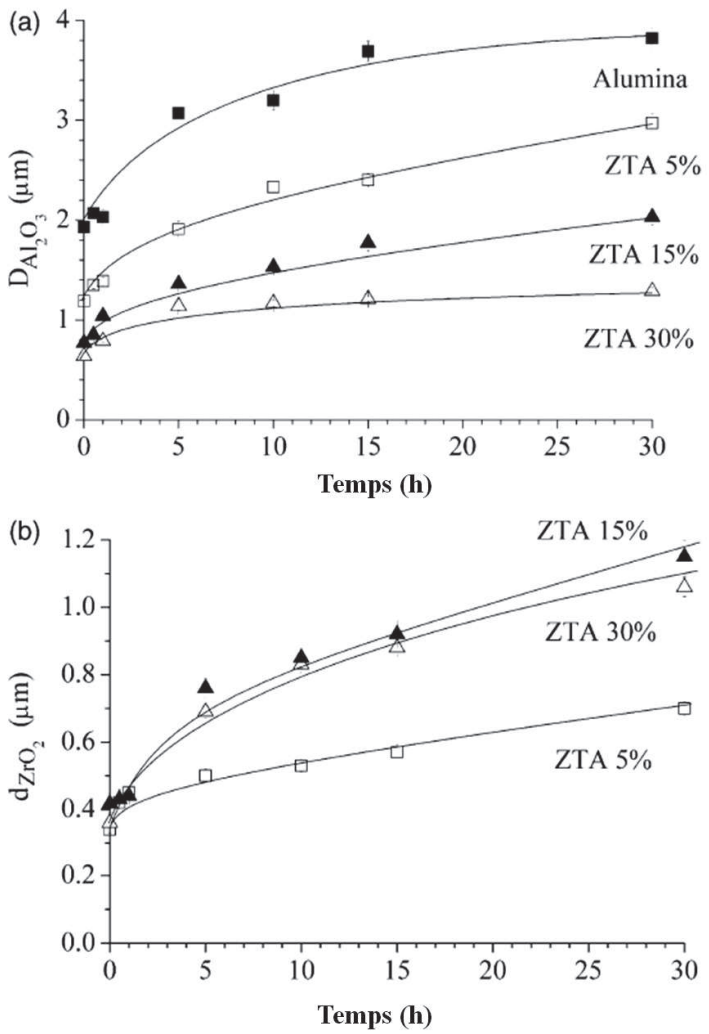


Figure A.II.19 : Evolution de la taille de grains en fonction du temps de palier à 1600°C : (a) croissance granulaire observée dans l'alumine pure et les composites alumine-zircone, (b) croissance des particules de zircone dans les composites Al_2O_3-ZrO_2 [CAS05].

Biamino et al. [BIA06] ont également étudié les composites nanométriques d'Al_2O_3-ZrO_2 yttriée. Toutefois, les auteurs se sont principalement intéressés à la synthèse de la poudre plutôt qu'au frittage. Ils ont cependant montré que leurs poudres d'alumine-20%vol. zircone (alumine, 30 à 60 nm et zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3, 18 à 33 nm) présentaient des difficultés pour atteindre des densités supérieures à 92% sans ajout pour faciliter le frittage malgré plusieurs cycles de frittage différents étudiés (3h à 1550°C et jusqu'à 7h à 1600°C). La Figure A.II.21 met toutefois en évidence la distribution uniforme et homogène de la zircone dans la matrice alumine (phase grise) ainsi que la position intergranulaire caractéristique de la zircone aux joints de grains de l'alumine [BIA06].

En 2006, Jia et al. [JIA06] ont étudié le comportement en frittage de particules nanométriques d'alumine (150 nm) revêtues par plusieurs couches de particules de zircone yttriée (~8%mol.Y_2O_3) nanométriques (~12%m.) en utilisant la méthode LBL (layer-by-layer, couche par couche). Dans cette étude, les auteurs montrent que l'alumine pure est dense dès 1350°C alors que les composites sont denses à partir de 1450°C. Il semblerait que le retard en termes de densification soit essentiellement un effet mécanique.

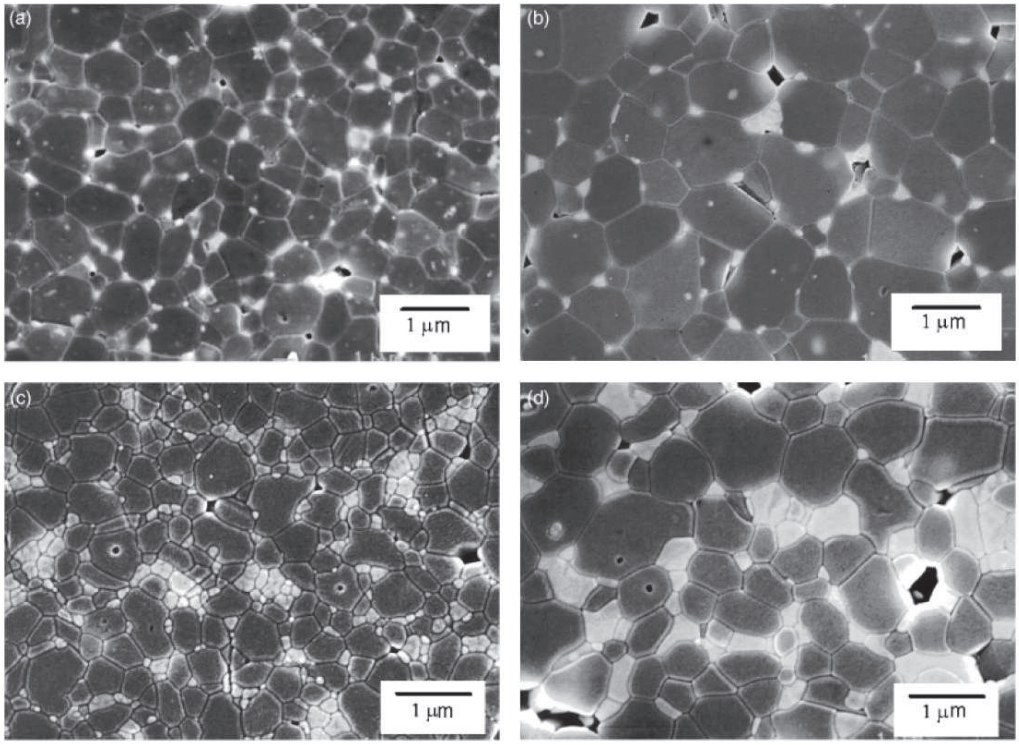


Figure A.II.20 : Evolution microstructurale de composites Al_2O_3-ZrO_2 contenant 5 et 30%vol. ZrO_2 : (a) 5%vol. ZrO_2, à 1600°C sans palier, (b) 5%vol. ZrO_2, 1600°C avec un palier de 30h, (c) 30%vol. ZrO_2, 1600°C sans palier, et (d) 30%vol. ZrO_2, 1600°C avec un palier de 30h [CAS05].

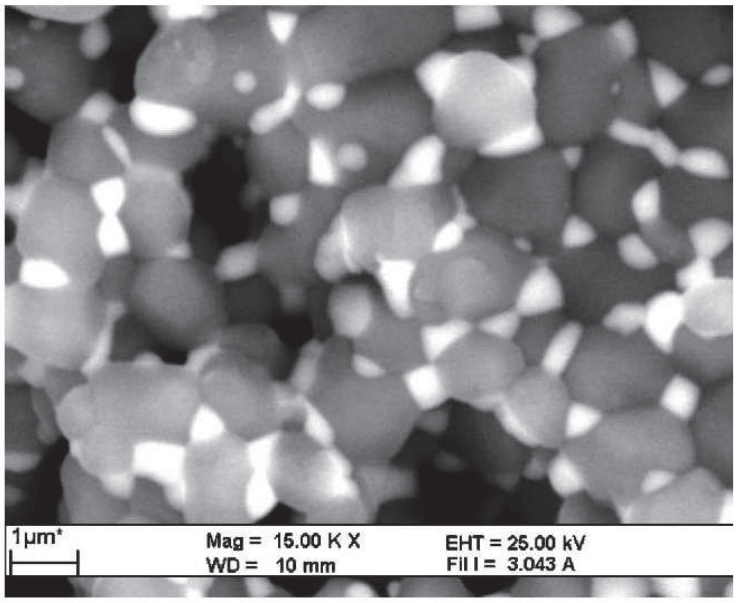


Figure A.II.21 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'une coupe transversale, polie et attaquée, d'un échantillon fritté à 1450°C pendant 30 min. [BIA06].

En 2008, Weimin et al. [WEI08] ont étudié le frittage de composites Al_2O_3 – ZrO_2 (3%mol.Y_2O_3) nanométriques (Al_2O_3, 200 nm et ZrO_2 : 20 à 30 nm). Ils montrent que lors d'un frittage à 1550°C pendant 1.5h, la densification atteint un maximum (99,6%) pour une teneur en zircone de 15%vol.. L'étude de la microstructure des composites à 10, 15, 20 et 30%vol. ZrO_2 (Figure A.II.22) montre que pour une teneur de 10 à 20%vol. ZrO_2, la zircone est répartie de manière homogène dans la matrice alumine et la taille de grains reste fine (il n'y a cependant pas d'étude quantitative sur la taille de grains moyenne des deux phases en fonction du frittage). Par contre, lorsque la teneur en ZrO_2 est de

30%vol., la zircone forme de gros grains au sein de la matrice alumine. Une teneur excessive en ZrO_2 change ainsi la microstructure de l'échantillon fritté et diminue la résistance à la rupture.

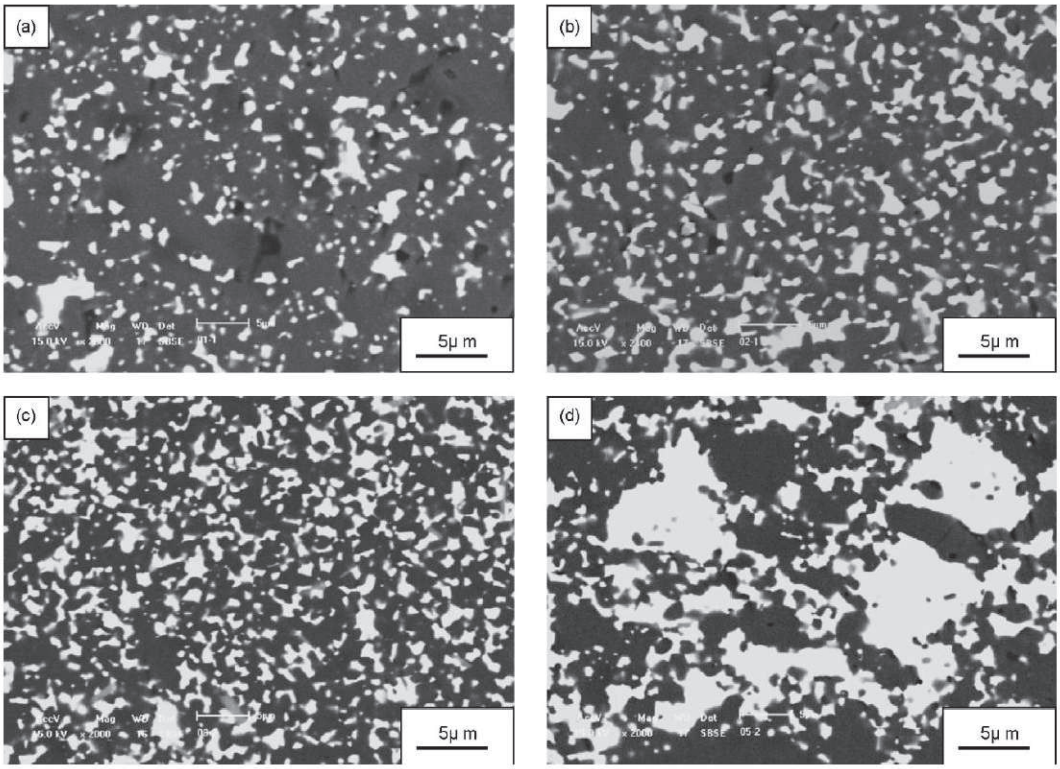


Figure A.II.22 : Images MEB en électrons rétrodiffusés de composites Al_2O_3-ZrO_2 (3%mol. Y_2O_3) frittés à 1550°C pendant 1,5h : (a) 10%vol. ZrO_2, (b) 15%vol. ZrO_2, (c) 20%vol. ZrO_2 et (d) 30%vol. ZrO_2 (ZrO_2 = phase claire et Al_2O_3 = phase sombre) [WE108].

b. Frittage micro-ondes des composites alumine-zircone

i. Alumine et zircone

En 1999, Lee et al. [LEE99] ont étudié le frittage micro-ondes d'une alumine (7,1 m²/g soit ~210 nm) ; dans cette étude, les auteurs ont utilisé une cavité monomode résonante et ont entouré l'échantillon d'alumine par un suscepteur en zircone. Dans cette étude, les auteurs abordent la notion de chauffage « hybride ». A température ambiante, la zircone présente des propriétés diélectriques lui permettant d'interagir avec les micro-ondes, et donc de générer de la chaleur, alors que l'alumine est dite transparente aux micro-ondes ; la zircone agit donc comme suscepteur permettant de chauffer l'alumine par rayonnement. Les propriétés diélectriques des céramiques évoluant avec la température ; au-delà d'une certaine température (~1000°C), la partie imaginaire de la permittivité relative complexe de l'alumine, ε''_{Al2O3}, atteint une valeur suffisante pour permettre à l'alumine d'interagir avec les micro-ondes et donc de générer de la chaleur. Dans ce cas, l'échantillon d'alumine est chauffé à la fois par rayonnement (suscepteur) et par interaction directe avec les micro-ondes ; on parle alors dans ce cas de chauffage « hybride ».

Quelques années plus tard, Brosnan et al. [BRO03] ont écrit un article sur les cinétiques de frittage et l'évolution microstructurale de tubes d'alumine lors d'un chauffage conventionnel et par micro-ondes (2,45 GHz). La poudre étudiée est un mélange d'alumine α (65%) et d'alumine γ (35%) dopée par MgO (500 ppm) et Y_2O_3 (350 ppm). Les expériences de frittage conventionnel ont été menée à 10°C/min. Celles de frittage micro-ondes ont été réalisées dans une cavité multi-modes à 90°C/min

jusqu'à 900°C puis 45-60°C/min au-delà ; l'échantillon est dans cette étude entourée d'un suscepteur en SiC (poudre de 10 à 20 µm) et la température est mesurée à la surface de l'échantillon avec un pyromètre infra-rouge (Figure A.II.23). Dans ces conditions, les échantillons frittés par micro-ondes atteignent une densité relative proche de 100% dès 1400°C, alors que les échantillons frittés conventionnellement présentent une densité relative de seulement 52% à cette même température (Figure A.II.24). La Figure A.II.24 montre également que la densification débute aux environs de 1100°C dans le cas des échantillons chauffés par micro-ondes alors que celle-ci démarre aux environs de 1300°C lors d'un chauffage conventionnel ; la courbe de densification en micro-ondes est décalée d'environ 250°C vers les basses températures comparées à la courbe obtenue en conventionnel. La Figure A.II.25 ne révèle pas de différence notable en termes de trajectoires de frittage des échantillons frittés conventionnellement et par micro-ondes ; en effet, les points expérimentaux semblent se trouver sur la même courbe, quelle que soit la technique de chauffage. Cette figure montre également que la croissance de grains est minime jusqu'à 90% puis augmente progressivement mais de manière non-linéaire avec la densité relative.

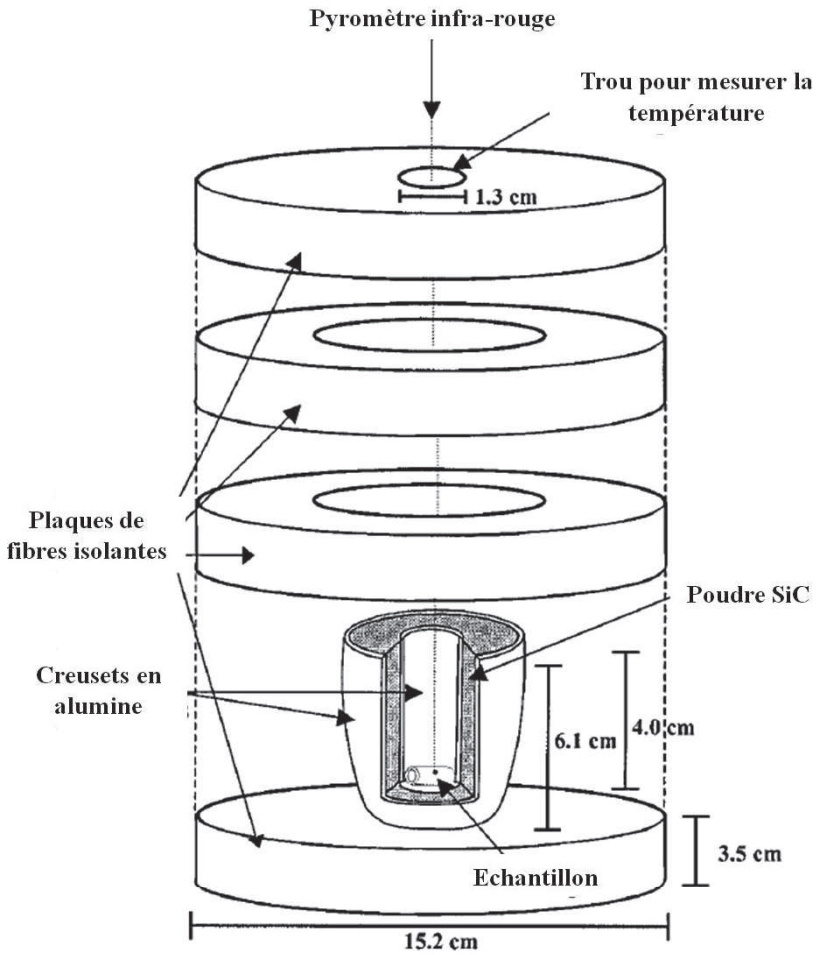


Figure A.II.23 : Coffret isolant utilisé pour le frittage micro-ondes [BRO03].

Ces observations (même trajectoire de frittage) supposent d'après les auteurs que l'accélération de la densification observée à faibles températures de frittage pour les échantillons chauffés par micro-ondes doit être le résultat d'une accélération de la diffusion ou d'un autre mécanisme de densification. De plus, selon les auteurs, l'accélération de la densification lors d'un chauffage par micro-ondes ne semble pas être la conséquence d'une vitesse de chauffage plus élevée. Les auteurs [BRO03] ont également étudié le frittage de ces échantillons en termes d'énergie d'activation. Dans le cas du

frittage micro-ondes, l'énergie d'activation apparente pour la densification est de 85 ± 10 kJ/mol et dans le cas du frittage conventionnel, celle-ci est de 520 ± 14 kJ/mol.. Selon Brosnan et al. [BRO03], la diminution de l'énergie d'activation peut être due en partie à l'accélération de la diffusion des ions O^{2-} (mécanisme de frittage). Cette diminution peut également être liée selon les auteurs à la présence d'Y_2O_3 ; l'oxyde d'yttrium ségrégerait aux joints de grains de l'alumine puis précipiterait sous forme de grenats (YAG) quand une taille de grains critique est atteinte. Toutefois, ceci reste une hypothèse et peu d'études significatives ont été menées sur l'effet du chauffage par micro-ondes sur des alumines dopées à l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 ou co-dopées.

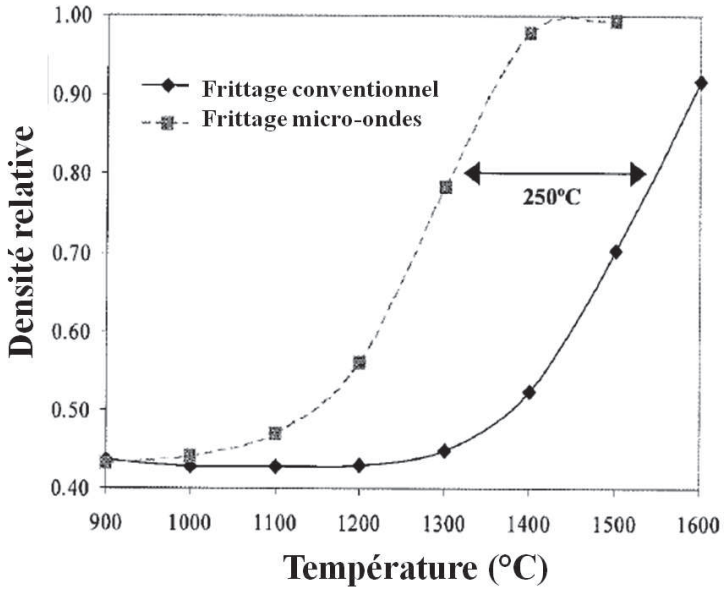


Figure A.II.24 : Evolution de la densité relative avec la température de frittage d'échantillons d'alumine (65% α-35 % γ) frittés conventionnellement et par micro-ondes, sans palier à la température de frittage [BRO03].

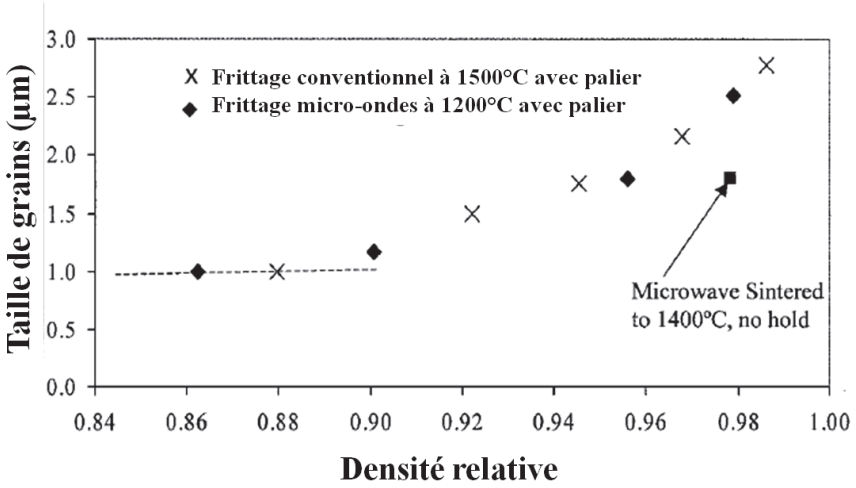


Figure A.II.25 : Trajectoires de frittage d'échantillons d'alumine (65% α-35 % γ) frittés conventionnellement et par micro-ondes [BRO03].

Le frittage micro-ondes direct d'une alumine pure (600 nm) dans une cavité multimode (2,45 GHz - Figure A.II.26) a fait l'objet d'une étude réalisée par Mizuno et al. [MIZ04]. On sait que le chauffage micro-ondes direct conduit à un chauffage du matériau en son sein ; de ce fait, il existe généralement un gradient de température dans l'échantillon lié à l'écart entre la puissance micro-onde

absorbée par l'échantillon et la vitesse de perte de chaleur par la surface de l'échantillon. La présence de l'isolation thermique est censée limitée ce gradient. Toutefois, il est très difficile de faire disparaitre complètement ce gradient. Il est également connu que l'énergie micro-onde absorbée est proportionnelle au volume de l'échantillon et que la perte de chaleur est proportionnelle à la surface de l'échantillon (aire) ; le gradient thermique dans l'échantillon doit donc être dépendant du rapport volume/surface (*V/S*). Dans cette étude, les auteurs ont donc étudié l'effet du ratio *V/S* des échantillons sur le chauffage et son homogénéité. Grâce à leurs expériences, les auteurs montrent que le ratio *V/S* à un effet sur les courbes de densification lors d'un chauffage micro-ondes (Figure A.II.27) : en effet, le ratio *V/S* le plus élevé conduit à une densité plus élevée pour une même température de frittage. Le ratio *V/S* a également une influence sur l'homogénéité en termes de densité au sein des échantillons.

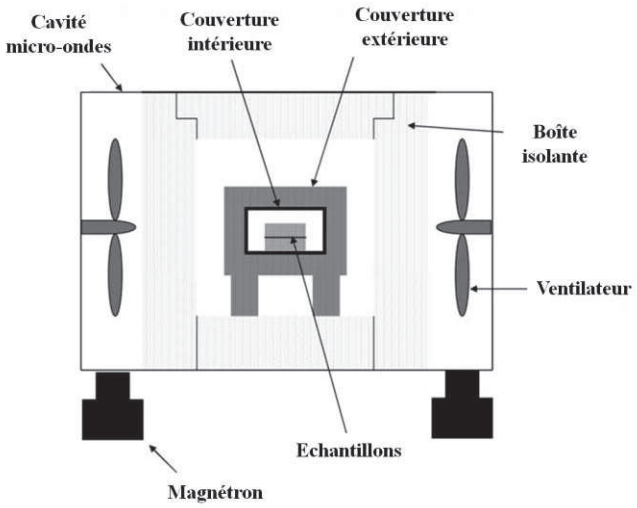


Figure A.II.26 : Cavité micro-ondes multimodes utilisée par Mizuno et al. [MIZ04] pour leur étude de frittage micro-onde d'une alumine pure.

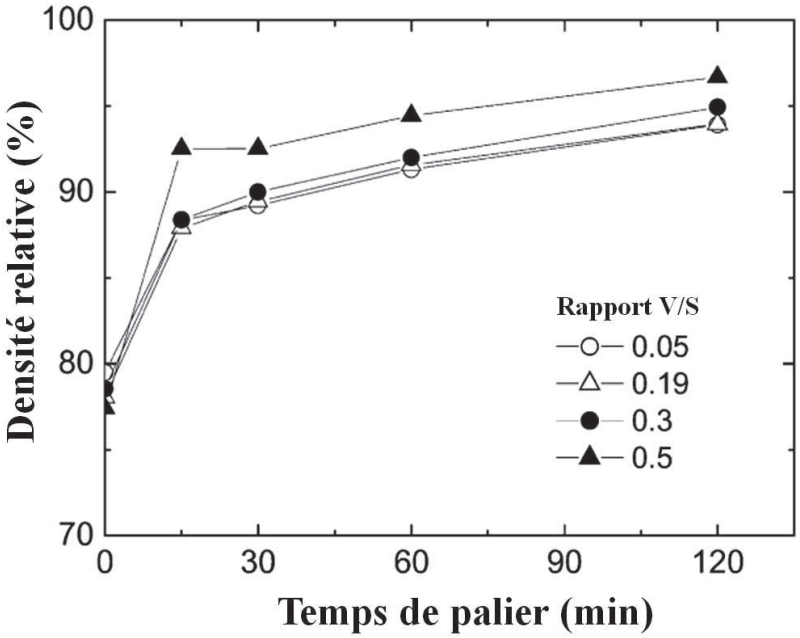


Figure A.II.27 : Courbes de densification isotherme en frittage micro-onde d'une alumine pure (600 nm) à 1400°C pour différents temps de palier et différents ratios Volume/Surface (mm) [MIZ04].

D'après Mizuno et al. [MIZ04] et leurs expériences, pour des ratios *V/S* inférieurs ou égaux à 0.3 mm, la distribution de la température dans l'échantillon est homogène entre la surface et le cœur.

Mais dans le cas des échantillons avec un ratio *V/S* de 0.5 mm, la Figure A.II.28 montre que pour certaines températures de frittage la densité varie au sein des échantillons ; ce gradient de densité lié à un gradient thermique s'amenuise néanmoins à 1600°C, comportement confirmé par des images MEB montrant une taille de grains proche à cœur et en surface de l'échantillon. Les contraintes thermiques causées par les gradients de température ne provoquent toutefois pas l'apparition de microfissures dans les échantillons d'après les auteurs.

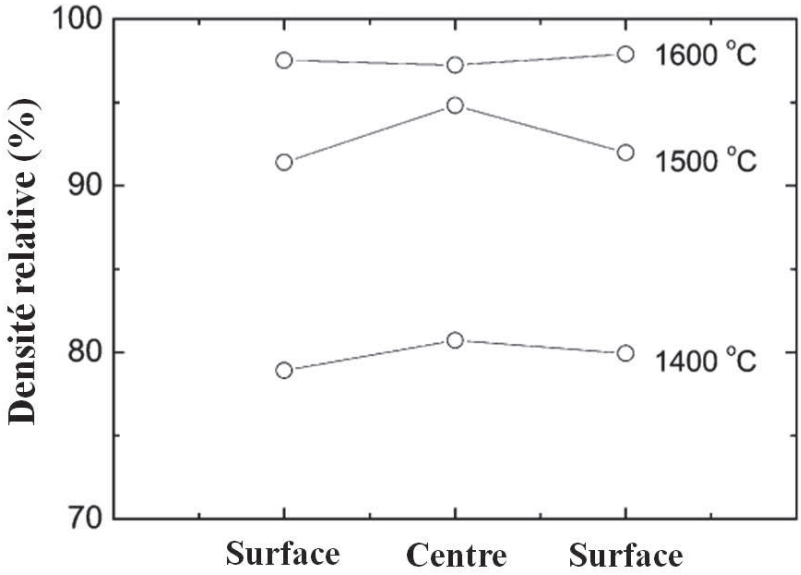


Figure A.II.28 : Variations de la densité relative en fonction de la température de frittage et de la position (cœur, surface) dans un échantillon présentant un ratio V/S de 0,5 mm [MIZ04].

Peu d'études ont été menées sur le frittage micro-ondes de la zircone quadratique yttriée. Charmond *et al.* [CHA10] ont étudié le frittage micro-ondes (2,45 GHz) direct ou hybride en cavité monomode d'une poudre de zircone à 2% mol. Y_2O_3 (taille de grains d'environ 60 nm, Tosoh). En conditions hybride (suscepteur SiC) les microstructures sont homogènes alors qu'en frittage micro-ondes direct des gradients de taille de grains sont observés et attribués à des gradients thermiques dans les échantillons. Pour une vitesse de chauffage de 25°C/min et à une température donnée les échantillons frittés micro-ondes présentent des densités toujours plus élevées que les échantillons frittés classiquement dans un dilatomètre (Figure A.II.29). L'accélération de la densification par le chauffage micro-ondes est particulièrement manifeste pendant le stade intermédiaire du frittage (jusqu'à des densités relatives de 90% et entre 1200 et 1300°C). La croissance granulaire apparaît principalement dépendre de la température de frittage plus que du procédé de frittage. L'effet positif des micro-ondes sur la densification de ce type de matériau pendant les premiers stades du frittage pourrait être du à une accélération de la formation des défauts (réaction d'interface) par le champ électrique oscillant.

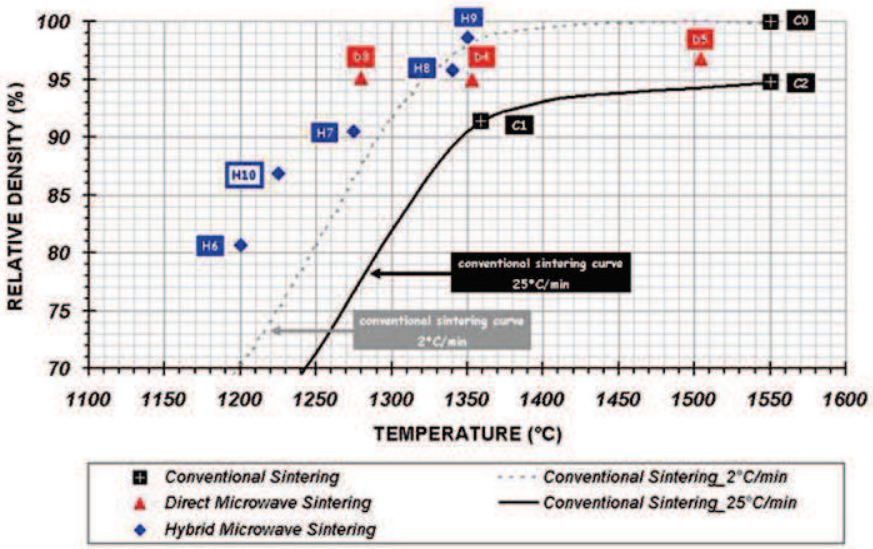


Figure A.II.29 : Variations de la densité relative en fonction de la température maximale de frittage pour différents modes de chauffage : C conventionnel, D et H micro-ondes direct et hybride [CHA10].

Nightingale *et al.* [NIG96] ont étudié le frittage et la croissance de grains d'une zircone yttriée à 3%mol.Y_2O_3 (taille de grains d'environ 200 nm, Tosoh) dans un champ micro-ondes (fréquence fixe de 2,45 GHz). Dans cette étude, le four micro-ondes est un four multi-modes et l'échantillon est entouré d'un suscepteur en SiC. La densification de la zircone yttriée lors d'un chauffage à vitesse constante est accrue lors d'un frittage micro-ondes, comparé à un chauffage conventionnel (Figure A.II.30) ; toutefois la différence entre les deux techniques de chauffage diminue quand la température augmente. La Figure A.II.31 montre également une différence significative entre les deux techniques de chauffage pour une densité relative inférieure à 96%. Selon les auteurs, cette observation indique que le frittage par micro-ondes accélère la diffusion en volume, qui contribue à la densification, plus que la diffusion en surface et aux joints de grains lors des étapes initiale et intermédiaire du frittage. Pour une densité relative au-delà de 96%, lorsque la croissance de grains commence à prédominer, cette différence est inversée ; lorsque la densification est quasi complète, la croissance de grains de la zircone yttriée est accélérée sous le champ micro-ondes et une croissance de grains exagérée a alors lieu [NIG96]. Toutefois, d'après Nightingale et *al.* [NIG96], un choix judicieux du cycle thermique sous chauffage micro-ondes présente de nombreux avantages et permet d'obtenir des densités très élevées tout en limitant la croissance de grains.

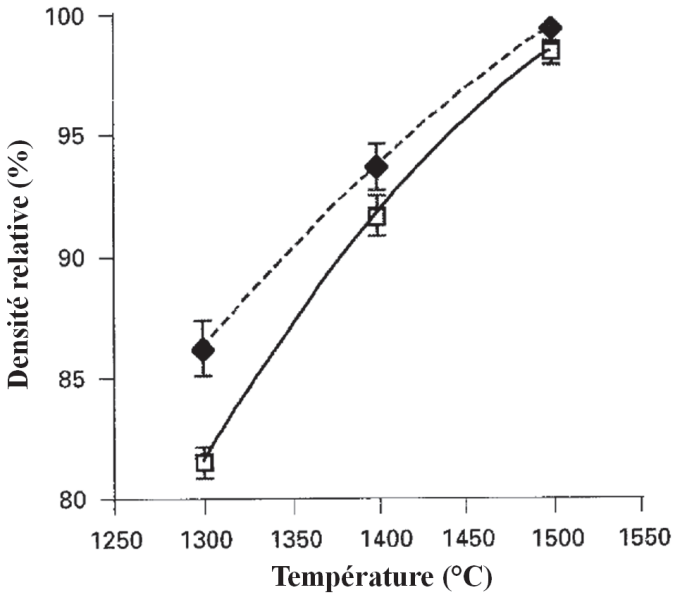


Figure A.II.30 : Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage pour une poudre de zircone yttriée (3%mol.Y_2O_3) lors d'un chauffage à 2°C/min : (□) chauffage conventionnel, (◊) chauffage micro-ondes [NIG96].

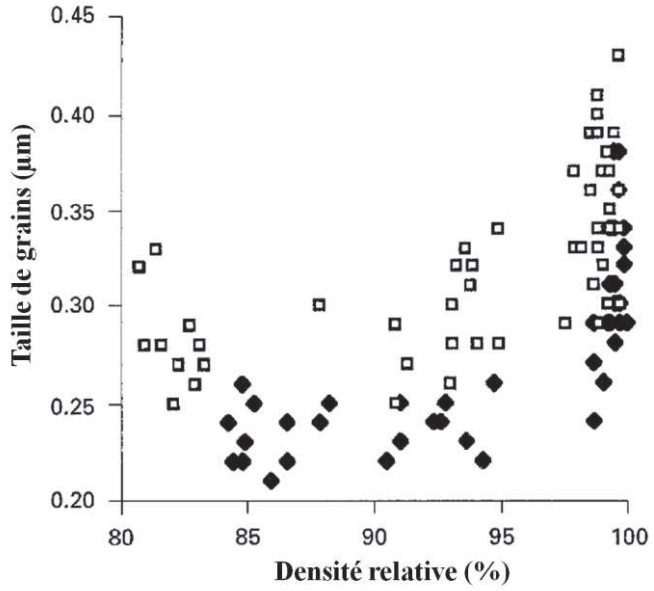


Figure A.II.31 : Variations de la taille de grains en fonction de la densité relative lors du frittage à 2°C/min d'une poudre de zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 : (□) chauffage conventionnel, (◊) chauffage par micro-ondes [NIG96].

Le frittage micro-ondes d'une zircone yttriée à 5,2%m. Y_2O_3 (22 m²/g, soit 45 nm) a également été étudié par Goldstein et al. [GOL99]. Il s'agit dans cette étude d'un chauffage micro-ondes direct, c'est-à-dire sans suscepteur, dans une cavité multimodes (2,45 GHz – Figure A.II.32). La Figure A.II.33 permet de comparer la densité obtenue en frittage conventionnel (12°C/min à partir de la température ambiante) et micro-ondes (12°C/min pour des températures supérieures à 800°C) après divers cycles de chauffage ; on peut noter dans cette étude que les cycles de chauffage appliqués en micro-ondes et conventionnel sont différents. D'après ces données (Figure A.II.33), une augmentation de la vitesse de frittage est obtenue sous l'influence d'un champ micro-ondes. Ces observations montrent que des différences en termes de densification entre les échantillons chauffés conventionnellement et par micro-ondes sont significatives pour des températures entre 1100 et 1300°C, mais celles-ci disparaissent graduellement à plus hautes températures. D'après les auteurs

[GOL99] et dans le cas de la zircone yttriée, un « effet micro-ondes » est observé jusqu'à la fin de la densification ; l'effet semble plus élevé à des niveaux plus faibles de densification. Selon Goldstein et al. [GOL99], l'accélération de la diffusion (notamment des ions O^{2-}), provoquée par l'exposition au champ micro-ondes, semble être la cause de l'augmentation de la vitesse de frittage de la zircone yttriée. Toutefois, dans cette étude, Goldstein et al. [GOL99] montrent qu'une vitesse de chauffage ultrarapide (~ 100°C/min), bien que permettant une densification totale (~ 100%) après des cycles de chauffage très courts, entraine toujours la formation de fissures dans les échantillons. Malgré une accélération de la vitesse de frittage lors d'un chauffage par micro-ondes, l'étude en termes de microstructure des échantillons ne révèlent pas de différences significatives entre les échantillons chauffés conventionnellement et par micro-ondes [GOL99]. Dans cette étude, Goldstein et al. [GOL99] montrent que si des profils temps-puissance appropriés et adaptés à la charge (masse des échantillons) sont employés, il est possible de chauffer, à partir de la température ambiante, des échantillons de zircone yttriée jusqu'à des températures suffisantes pour obtenir une densité proche de la densité théorique sans sucepteur et dans une cavité micro-ondes multimodes.

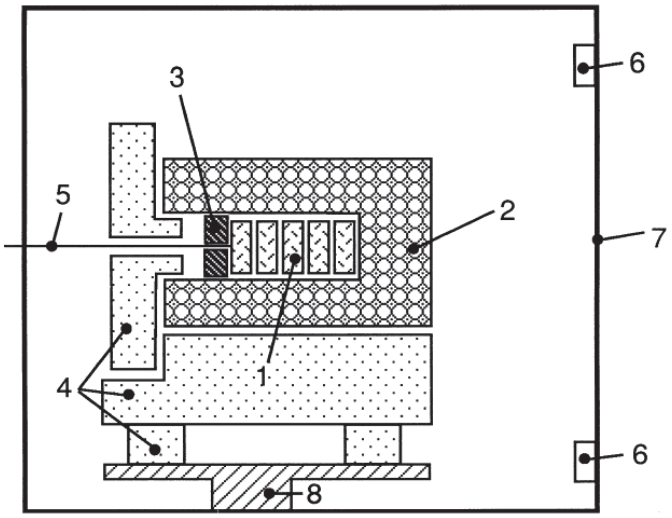


Figure A.II.32 : Cavité micro-ondes multimodes utilisée par Goldstein et al. [GOL99] dans leur étude. (1) Echantillons, (2) Isolant thermique en alumine poreuse dans un contenant en alumine frittée, (3) Disque en alumine frittée, (4) Eléments en alumine poreuse assurant l'isolation thermique, (5) Thermocouple type S, (6) Points d'entrée des micro-ondes, (7) Applicateur, et (8) Support en métal.

Goldstein et al. [GOL99] ont également étudié dans leur article le comportement de la zircone yttriée lors d'un frittage micro-ondes. A température ambiante, la partie imaginaire de la permittivité relative complexe, ε'', de la zircone yttriée a une valeur assez proche de celles présentées par les matériaux transparents aux micro-ondes comme l'alumine ($\varepsilon''_{TZP} \approx 0{,}04$). Le facteur de perte augmente ensuite de manière significative jusqu'à $\varepsilon'' \approx 100$ pour une température d'environ 1000°C ($\varepsilon''_{Al2O3} \approx 0{,}3$ à la même température) ; cette valeur est similaire à celles des céramiques absorbantes comme le SiC. A température ambiante, la profondeur de pénétration des micro-ondes dans la zircone (3%mol. Y_2O_3) à une fréquence de 2,45 GHz ($\lambda_0 = 122{,}4$ mm) est d'environ 1,5 m. A 1200°C, la profondeur de pénétration tombe à environ 1 mm. L'évolution de ε''avec la température suggère qu'une interaction importante entre les micro-ondes et la zircone, et par conséquent la génération de chaleur, peut être attendue pour une température supérieure à 500-600°C. D'après les auteurs, il est toutefois difficile d'estimer la quantité de chaleur générée car les changements au sein du matériau lors du frittage et l'évolution de la profondeur de pénétration entrainent un changement continuel de la fraction du matériau (en masse) interagissant avec les micro-ondes.

Température de frittage (°C)	Densité relative (%)		
	MW		Conventionnel[a]
	MMT 10 A[a]	*MMT 10 B*[b]	
1100	94·4	—	80·0
1170	97·5	—	82·0
1200	99·0	—	94·0
1250	99·5	—	97·0
1300	99·5	98·0	98·4
1350	99·5	—	99·3
1400	99·5	98·3	99·3
1500	—	99·0	99·1
1600	—	—	95·5
1700	—	—	94·0

[a]Temps de palier à la température de frittage de 20 min ; vitesse de chauffage : 12°C/min depuis la température ambiante en frittage conventionnel et à partir de 800°C en micro-ondes.
[b]Pas de palier à haute température ; vitesse de chauffage de 100°C/min.

Figure A.II.33 : Densité obtenue après frittage conventionnel et par micro-ondes de comprimés de zircone yttriée après divers cycles de chauffage [GOL99].

ii. Composites alumine-zircone

Peu d'études ont été menées sur le frittage micro-ondes de composites alumine-zircone ; les conditions expérimentales variables d'une étude à l'autre rendent difficiles leur comparaison entre elles puisque le frittage micro-ondes dépend fortement de la configuration de la cavité et de la taille de l'échantillon.

En 1991, Kimrey et al. [KIM91] ont mené une étude sur le frittage micro-ondes multimodes de composites alumine (Sumitomo AKP 50) / zircone (Tosoh, 2%mol. Y_2O_3) présentant différentes teneurs en zircone : 10 à 70%m. ZrO_2. Dans cet article, les auteurs comparent le frittage conventionnel et par micro-ondes à 2 fréquences (2,45 et 28 GHz). Dans le four micro-ondes à 2,45 GHz, l'échantillon est entouré par des fibres isolantes d'alumine et de zircone, le tout placé dans un contenant fibreux en alumine. Dans ce support, des barres de SiC-α sont réparties uniformément autour de l'échantillon et jouent le rôle de suscepteur (Figure A.II.34). Dans le four micro-ondes à 28 GHz, l'échantillon est entouré d'un isolant fibreux et placé sur un support en nitrure de bore (Figure A.II.35). Dans les deux cas, la mesure de température est réalisée par un thermocouple de type C inséré dans l'échantillon. Dans cette étude, les échantillons sont chauffés sous N_2 à 5-20°C/min jusqu'à 1000-1550°C pendant une heure. La comparaison des expériences de frittage conventionnel et par micro-ondes montre que la température de frittage peut être jusqu'à 500°C inférieure dans le cas d'un chauffage par micro-ondes (Figure A.II.36). Il semblerait également que l' « effet micro-ondes » soit fonction de la fréquence. Une réduction de la température de frittage, comme cela pouvait être attendu, résulte en une diminution significative de la taille de grains (Figure A.II.37) ; toutefois, il faut noter que la densité obtenue en micro-ondes est également inférieure à celle obtenue en conventionnel. De plus, sur ces images et comme le mentionnent les auteurs, la zircone n'est pas très bien répartie dans l'alumine.

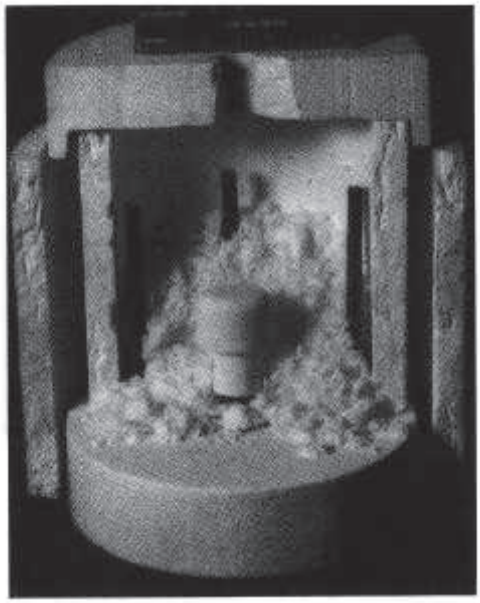


Figure A.II.34 : Support pour le frittage des échantillons dans la cavité micro-ondes à 2,45 GHz [KIM91].

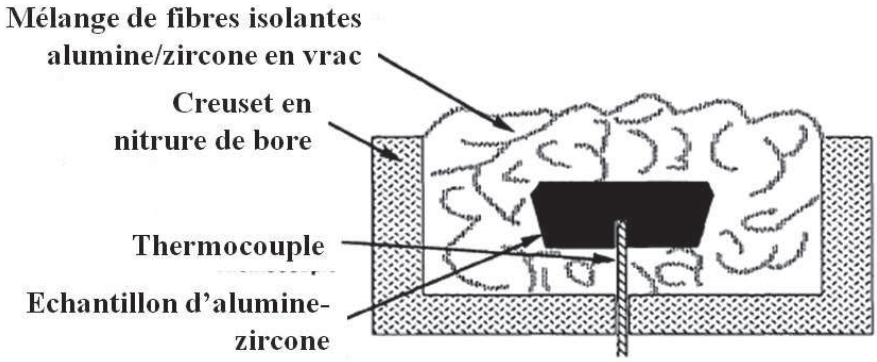


Figure A.II.35 : Support utilisé pour le frittage des échantillons dans la cavité micro-ondes à 28 GHz [KIM91].

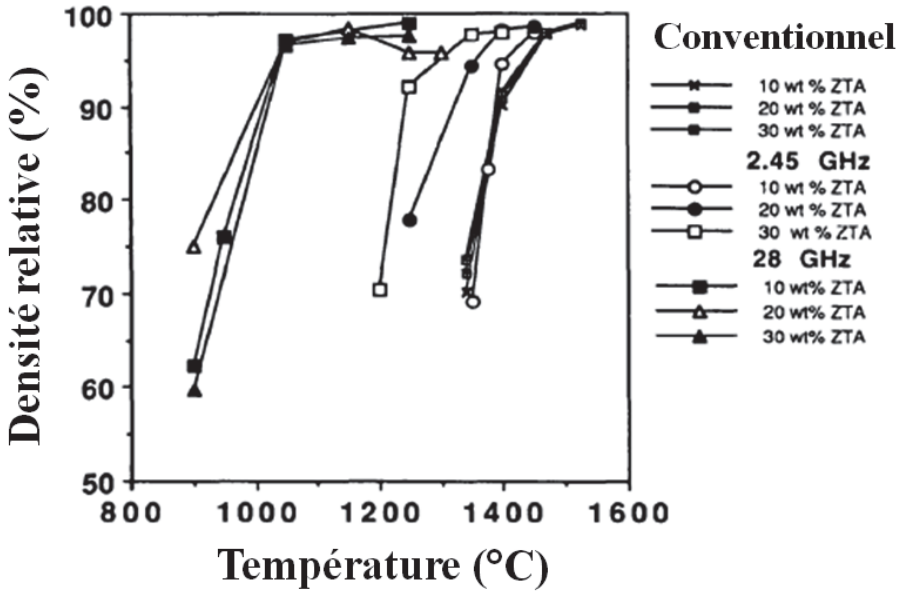
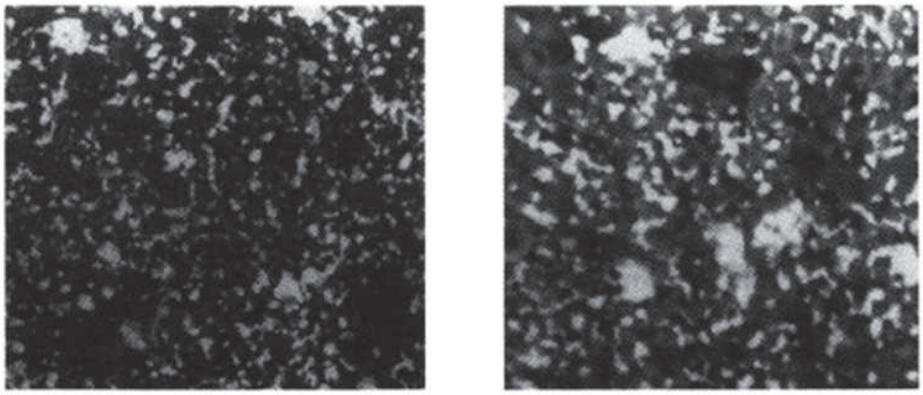


Figure A.II.36 : Courbes de densification des composites alumine-zircone (riches en alumine de 0 à 30% de zircone) frittés conventionnellement et par micro-ondes à 2,45 et 28 GHz [KIM91].



30%m. ZrO_2 (2%mol. Y_2O_3) dans Al_2O_3

Micro-ondes, 28 GHz
1050°C, 1h
Azote
ρ = 96,59%

10 µm

Conventionnel
1525°C, 1h
Azote
ρ = 99,09%

Figure A.II.37 : Micrographies MEB permettant de comparer la microstructure obtenue après frittage par micro-ondes à 28 GHz et conventionnellement [KIM91].

En 1991, Park et Meek [PAR91] ont publié une étude réalisée sur le frittage micro-ondes (2,45 GHz) de composites alumine-zircone présentant une forte teneur en zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 (27%vol. Al_2O_3 dans ZrO_2). Dans le cas du chauffage conventionnel, les échantillons sont chauffés à 50°C/min jusqu'à 1350°C puis maintenus en température pendant 108h ; pour les expériences de frittage micro-ondes, la vitesse de chauffage est fixée à 100°C/min. Les résultats obtenus montrent que la densité maximale obtenue en conventionnel est de 92,6% (1350°C – 108h) alors qu'en micro-ondes, la densité minimale obtenue est de 95%, quelque soit le cycle de frittage (1200°C – 5min). Les résultats obtenus par Park et Meek [PAR91] montrent clairement que les vitesses de densification des échantillons frittés par micro-ondes sont beaucoup plus élevées que celles des échantillons frittés conventionnellement. D'après les auteurs, une accélération des mécanismes de diffusion sous chauffage micro-ondes pourrait être responsable de l'augmentation des vitesses de densification. L'analyse des microstructures montre également que le chauffage par micro-ondes semble conduire à une taille de grains plus faible qu'en conventionnel. Cette étude permet ainsi de montrer que les échantillons frittés par micro-ondes se densifient beaucoup plus rapidement et à plus faibles températures que les échantillons frittés conventionnellement.

Une série d'expériences comparatives ont été réalisées par Samuels et Brandon [SAM92] au cours desquelles des mélanges alumine-zircone dans différentes proportions ont été frittés conventionnellement et par micro-ondes, en utilisant les mêmes profils de chauffage. Les compositions étudiées sont : (1) alumine seule (< 1 micron), (2) alumine + 20%m. ZrO_2 yttriée (poudre de zircone cubique 12 wt% Y_2O_3 : 20-30 nm), (3) alumine + 50%m. ZrO_2 et (4) zircone yttriée seule. Le four de frittage micro-ondes utilisé est une cavité multimodes (2,45 GHz) dans laquelle l'échantillon est entouré d'un suscepteur (fibres de zircone) ; la température est mesurée via une sonde en contact avec l'échantillon qui n'interagit pas avec le champ électromagnétique (Figure A.II.38). La vitesse de chauffage de 30°C/min est imposée en adaptant manuellement la puissance micro-ondes.

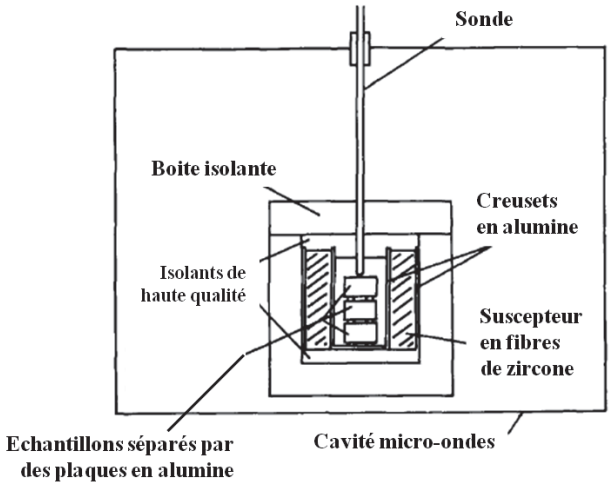


Figure A.II.38 : Représentation de l'installation de frittage micro-ondes indirect (avec suscepteur) dans une cavité multimodes à 2,45 GHz [SAM92].

Quelle que soit la composition, les échantillons frittés par micro-ondes présentent une densité plus élevée que celle des échantillons frittés conventionnellement dans les mêmes conditions (Figure A.II.39) ; l'effet semble notamment plus marqué à basses températures de frittage (ou densités). Le comportement en frittage conventionnel et par micro-ondes de l'alumine pure et des composites ne révèlent pas de différences notables ; par contre, dans le cas de la zircone seule, l'écart entre frittage micro-ondes et conventionnel est plus prononcé à faibles températures de frittage (< 1400°C) que pour les autres compositions étudiées puis s'amenuise également ensuite. Il semblerait d'après ces observations que les micro-ondes contribuent à accélérer la densification quelle que soit la composition étudiée. L'étude de la microstructure révèle une taille de grains plus élevée pour les échantillons frittés par micro-ondes (Figure A.II.40) ; toutefois, cette observation peut être expliquée par une densité après frittage plus élevée en micro-ondes selon les auteurs.

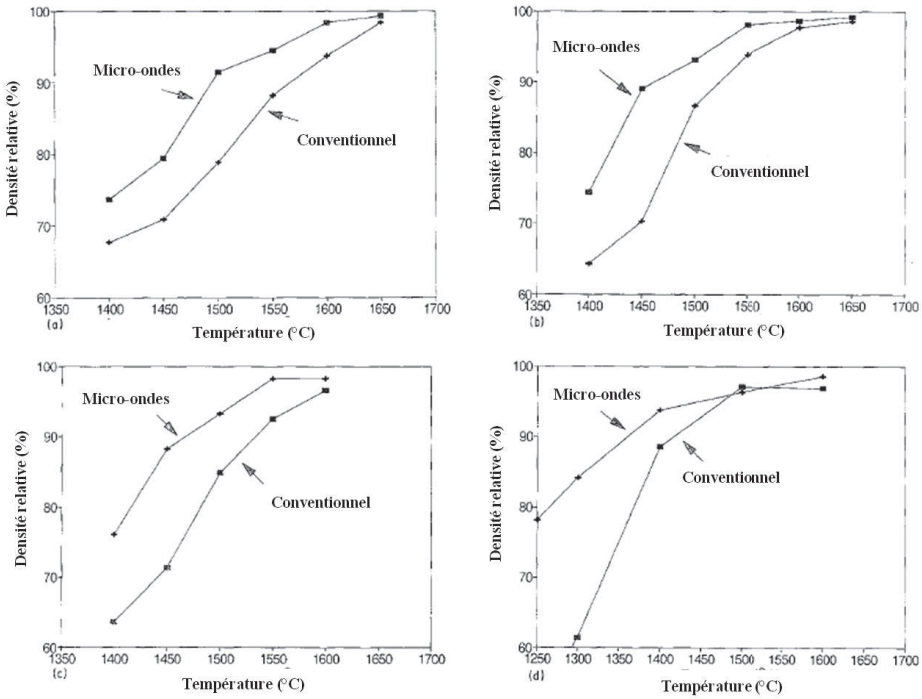


Figure A.II.39 : Variations de la densité relative finale avec la température de frittage lors d'un chauffage conventionnel et par micro-ondes (30°C/min) pour des systèmes Al_2O_3-ZrO_2 dans différentes proportions : (a) Alumine pure, (b) alumine + 20%m. de zircone, (c) alumine + 50%m. de zircone, et (d) zircone pure [SAM92].

Les auteurs Samuels et Brandon [SAM92] ont montré également dans cet article que l'accélération de la densification lors d'un chauffage par micro-ondes est accrue pour des compositions présentant des pertes diélectriques plus élevées (forte teneur en zircone), augmentant la possibilité d'un chauffage localisé. Ils suggèrent également suite à leurs expériences que l'accélération de la densification lors d'un procédé micro-ondes peut être due à une diminution de l'énergie d'activation pour la diffusion aux joints de grains.

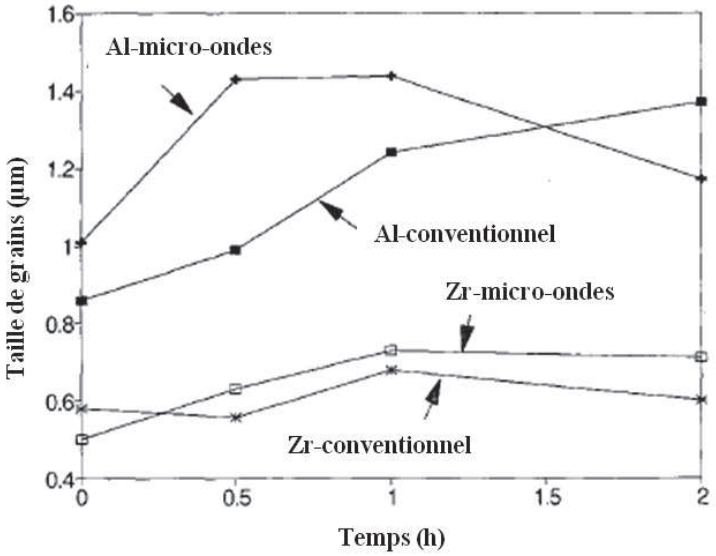


Figure A.II.40 : Variations de la taille de grains avec le temps de palier à la température de frittage (1500°C) dans le système Al_2O_3-20%m. ZrO_2 lors d'un chauffage conventionnel ou par micro-ondes [SAM92].

En 2000, Travisky et al. [TRA00] ont mené une étude comparative du frittage conventionnel et par micro-ondes de composites Y-ZrO_2 (4%m. Y_2O_3) – 20%m. Al_2O_3. Les expériences de frittage micro-ondes ont été réalisées dans une cavité multimodes (2,45 GHz) ; l'isolation thermique et le support sont faits en alumine poreuse et massive (Figure A.II.32). Une poudre grossière de SiC-α (80-300 µm) est utilisée sous forme d'une couche cylindrique (épaisseur d'environ 2 mm) autour du creuset en alumine intérieur pour jouer le rôle de suscepteur. La température est mesurée par un thermocouple de type S.

De premiers essais sans suscepteur ont montré qu'un chauffage micro-ondes direct de comprimés à cru permettait d'atteindre des températures suffisantes pour le frittage, malgré la teneur élevée en alumine. Toutefois, les autres expériences ont été réalisées avec la présence du suscepteur afin d'assurer une distribution plus uniforme de la température dans les échantillons ; selon les auteurs, la présence du suscepteur n'empêche cependant pas l'interaction micro-ondes/matériaux. Cette étude [TRA00] met en évidence une différence significative de comportement en densification entre les échantillons frittés conventionnellement et par micro-ondes jusqu'à 1300°C (Figure A.II.41). Les composites frittés par micro-ondes atteignent une densité relative d'environ 97% à 1200°C, alors que ceux frittés conventionnellement atteignent seulement une densité d'environ 95% à 1500°C. La Figure A.II.42 présente une microstructure représentative d'un échantillon Al_2O_3-ZrO_2 fritté par micro-ondes à 1500°C. Les particules d'Al_2O_3 sont réparties uniformément dans la matrice bien qu'à l'échelle nanométrique une tendance à l'agglomération existe. L'analyse des échantillons en termes de microstructure révèle que, pour une même densité relative (~97%), les échantillons Al_2O_3-ZrO_2 frittés par micro-ondes présentent une taille de grains plus faible ; cette observation peut être expliquée par une vitesse de frittage plus élevée à relativement faibles températures lors d'un chauffage par micro-ondes (c'est-à-dire qu'une densité donnée est obtenue à plus faible température en micro-ondes). Il semblerait également que les échantillons frittés par micro-ondes présentent de meilleures propriétés

mécaniques que ceux frittés conventionnellement, comme cela était attendu de part les densités plus élevées et les tailles de grains plus faibles.

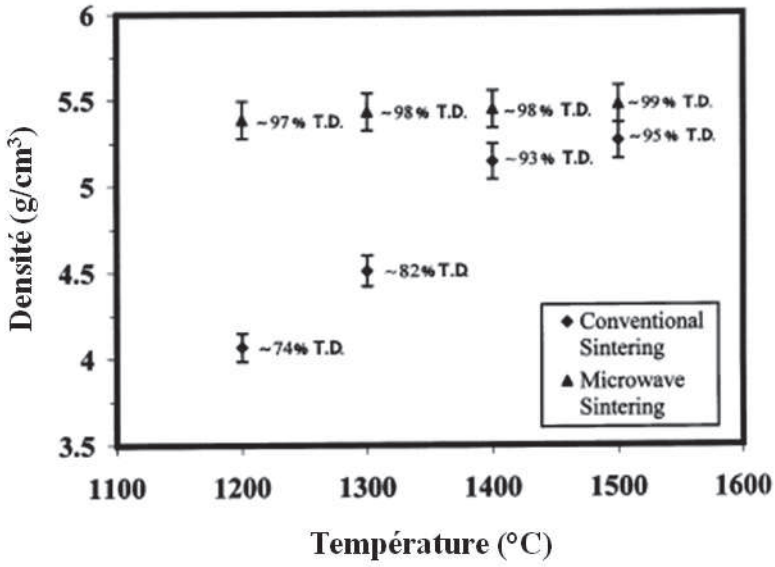


Figure A.II.41 : Variations de la densité relative en fonction de la température de frittage lors d'un chauffage conventionnel ou par micro-ondes de composites Y-ZrO_2 – 20%m. Al_2O_3 [TRA00].

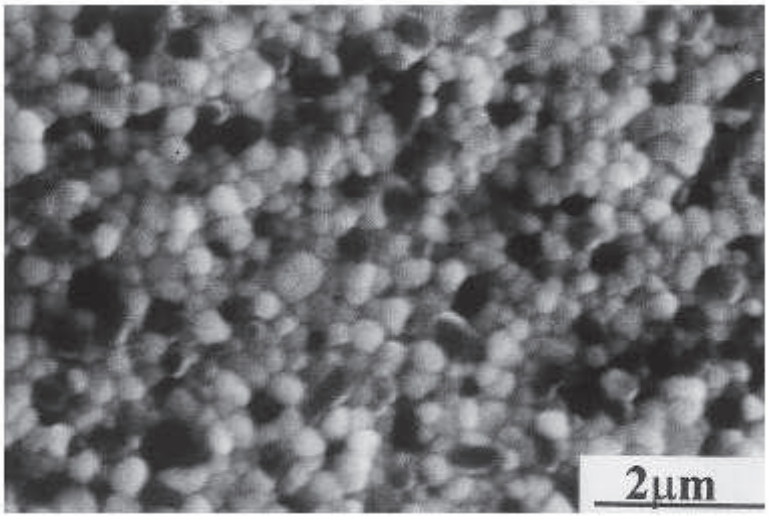


Figure A.II.42 : Micrographie MEB montrant une microstructure représentative d'un échantillon de Y-ZrO_2 – 20%m. Al_2O_3 fritté par micro-ondes à 1500°C (attaque thermique pour révéler la microstructure – Grains d'Al_2O_3 en noir) [TRA00].

Wang et al. [WAN06], ainsi que d'autres chercheurs [SAM92 – TRA00], ont reporté des effets inattendus résultant de l'utilisation d'un champ micro-ondes comme une source d'énergie alternative pour le frittage. Ces résultats incluent une preuve apparente de vitesse de densification accélérée dans le cas du frittage de poudres céramiques et de températures de frittage plus faibles. Ces effets inattendus sont appelés « effet micro-ondes » par Wang et al. [WAN06]. Dans leur étude, Wang et al. [WAN06] montre que, comparé à un chauffage conventionnel, l'accélération de la densification en début de frittage et l'augmentation de la densité finale obtenue est d'autant plus marquée que le matériau étudié absorbe facilement les micro-ondes. En effet, les matériaux à très faibles pertes diélectriques (comme Al_2O_3) montrent une différence de comportement en densification quasi négligeable entre un chauffage conventionnel et par micro-ondes [WAN06].

En 2008, Menezes et Kiminami [MEN08] ont mené des recherches sur le comportement en frittage micro-ondes hybride ultra-rapide de nanocomposites Al_2O_3-ZrO_2 (1, 3 et 5%vol. ZrO_2) afin de limiter, voire supprimer, la croissance de grains. Dans cette étude, les poudres d'Al_2O_3 et de ZrO_2 présentent une taille de grains de 230 nm et 58-76 nm respectivement. Le four de frittage utilisé est une cavité multimodes (2,45 GHz) équipée d'un suscepteur, agissant comme un élément chauffant hybride. Les auteurs concluent suite à leurs expériences que la forte teneur en Al_2O_3 dans les nanocomposites impacte les résultats obtenus en termes de densification ; en effet, selon eux, les échantillons présentent de faibles pertes diélectriques (du fait de la haute teneur en Al_2O_3) et par conséquent, le comportement en densification est peu affecté par l'effet micro-ondes comme le supposent également Wang et al. [WAN06]. Selon Menezes et Kiminami [MEN08], leurs travaux ne permettent pas de mettre en évidence d'effet micro-ondes. Cependant, il semble selon eux évident que le chauffage micro-ondes hybride est un moyen efficace pour supprimer la croissance de grains de nanomatériaux sans utiliser de procédés de frittage assistés par l'application d'une pression. Le procédé de frittage micro-ondes hybride mis en œuvre leur permet ainsi d'obtenir des échantillons denses en des temps très courts (~35 min) tout en limitant la croissance de grains (après frittage, taille de grains ~150 nm, soit une taille de grains multipliée par 2 environ).

Le Tableau A.II.1 permet de récapituler les conditions opératoires des travaux présentés ci-dessus sur le frittage micro-ondes de l'alumine, de la zircone et des composites alumine-zircone.

Tableau A.II.1 : Récapitulatif des conditions opératoires utilisées dans les articles résumés ci-dessus.

Référence de l'article	**Technique de chauffage**	**Type de cavité**	**Fréquence micro-ondes**	**Configuration de chauffage**	**Nature du suscepteur externe**	**Matériaux**
[LEE99]	Micro-ondes 90°C/min	monomode résonante	2,45 GHz	Hybride	ZrO_2	Al_2O_3 (210 nm)
[BRO03]	Micro-ondes (90°C/min) vs. Conv. (10°C/min)	multimode	2,45 GHz	Hybride	SiC (poudre 10 à 20 µm)	Al_2O_3 α (65%) + Al_2O_3 γ (35%)
[MIZ04]	Micro-ondes	multimode	2,45 GHz	Direct	x	Al_2O_3 (600 nm)
[CHA10]	Micro-ondes vs. Conv. (25°C/min)	monomode résonante	2,45 GHz	Direct ou hybride	SiC massif	ZrO_2 quadratique yttriée (60 nm)
[NIG96]	Micro-ondes vs. Conv.	multimode	2,45 GHz	Hybride	SiC	ZrO_2 yttriée à 3%mol. Y_2O_3 (200 nm)
[GOL99]	Micro-ondes (12 et 100°C/min) vs. Conv. (12°C/min)	multimode	2,45 GHz	Direct	x	ZrO_2 yttriée à 5,2%m. Y_2O_3 (45 nm)
[KIM91]	Micro-ondes vs. Conv.	multimode	2,45 et 28 GHz	Hybride	Barres SiC-α	Al_2O_3-ZrO_2 (2%mol. Y_2O_3) / 10 à 70%m. ZrO_2

Référence de l'article	Technique de chauffage	Type de cavité	Fréquence micro-ondes	Configuration de chauffage	Nature du suscepteur externe	Matériaux
[PAR91]	Micro-ondes (100°C/min) vs. Conv. (50°C/min)	x	2,45 GHz	x	x	Al_2O_3-ZrO_2 (3%mol. Y_2O_3)/27%vol. Al_2O_3
[SAM92]	Micro-ondes vs. Conv.	multimode	2,45 GHz	Hybride	Fibres de ZrO_2	Al_2O_3 (< 1µm) - ZrO_2 cubique 12%m. Y_2O_3 (20-30 nm) // 0, 20, 50 et 100%m. ZrO_2
[TRA00]	Micro-ondes vs. Conv.	multimode	2,45 GHz	Hybride	Poudre SiC-α (80-300 µm)	Y-ZrO_2 (4%m. Y_2O_3) – 20%m. Al_2O_3
[MEN08]	Micro-ondes (ultrarapide)	multimode	2,45 GHz	Hybride	Suscepteur	Al_2O_3 (230 nm) – ZrO_2 (58-76 nm) // 1, 3 et 5%vol. ZrO_2

Ce tableau permet de mettre en évidence la diversité des conditions expérimentales mises en œuvre pour étudier le frittage par micro-ondes. Ceci rend difficile de comparer les différents travaux entre eux, en particulier parce-que le frittage micro-ondes dépend fortement de la configuration de la cavité et de la taille de l'échantillon. On peut voir également que la composition et la taille des grains des poudres utilisées diffèrent d'une étude à l'autre, ne facilitant pas la comparaison des différents travaux entre eux.

2. Frittage conventionnel et ultrarapide de matériaux métalliques : cas du nickel.

a. Frittage conventionnel du nickel

Ces dernières années, un certain nombre de recherches ont été menées sur le frittage conventionnel de poudres de nickel [AND94] [BHA07] [CHA09a] [PAN07] [RAG95]. Leur analyse nous fournira des éléments de comparaison pour étudier le frittage ultrarapide du nickel et son intérêt.

Andrievski et al. [AND94] a étudié le comportement en compaction et en frittage de diverses poudres ultrafines, dont le nickel (diamètre moyen : 50 nm), en les comparant à des poudres plus grossières (diamètres moyens : 5 et 50 µm). La Figure A.II.43 montre le comportement en frittage conventionnel à 20°C/min sous vide de comprimés de nickel réalisés à partir de ces poudres. Comparée aux poudres plus grossières, la poudre la plus fine se densifie à plus basse température. Selon Andrievski [AND94], le retrait dû à des processus de surface se ferait à des températures plus faibles dans le cas de poudres ultrafines, expliquant le frittage à plus faible température dès environ 200°C. Cet auteur souligne également des particularités du frittage de poudres ultrafines UFP (= Ultra Fine Particle) qui se reflètent dans les caractéristiques des contacts interparticulaires et par conséquent dans le changement des propriétés [AND94]. En effet, il a montré des anomalies dans la variation de certaines propriétés dans le cas de poudres UFP qu'il attribue au fait qu'une densification localisée (d'arrangements locaux de particules) puisse se faire à basse température (~ 200°C), avant que des

ponts significatifs aient pu se former (fragilité des liens entre particules pouvant conduire à des fissures) [AND94]. Selon Andrievski [AND94], lorsque la température augmente, l'ampleur de ces anomalies diminue du fait de contacts plus forts qui ne sont alors plus détruits. Ce genre d'anomalies ne se trouve pas dans le frittage de poudres classiques (taille de grains plus élevée) ; le retrait débutant dans la gamme 600-700°C, les contacts interparticulaires formés sont déjà forts limitant ainsi la rupture des ponts [AND94].

Le Tableau A.II.2 montre l'influence de la température sur la densité et la taille de grains des comprimés de nickel UFP après frittage sous vide à vitesse de chauffage constante de 6°C/min [AND94]. Comme l'indique ce tableau, l'augmentation de la température permet d'augmenter la densité des échantillons jusqu'à des densités proches de la densité théorique. Cette augmentation de la densité s'accompagne d'une augmentation de la taille de grains moyenne ; pour une densité de 98% atteinte à 800°C et de 99% à 1000°C, la taille de grains moyenne mesurée respectivement de 0,5 µm et 2 µm correspond à 10 fois et 40 fois la taille de grains de la poudre initiale (50 nm).

L'étude d'Andrievski [AND94] met en évidence les particularités du frittage de poudres ultrafines de nickel, notamment une meilleure densification et une température de frittage plus basse que pour les poudres plus grossières, ainsi que la possibilité d'obtenir des densités proches de la densité théorique avec toutefois une forte croissance granulaire (facteur 10 ou 40 pour une densité de 98 et 99% et une taille de grains initiale de 50 nm).

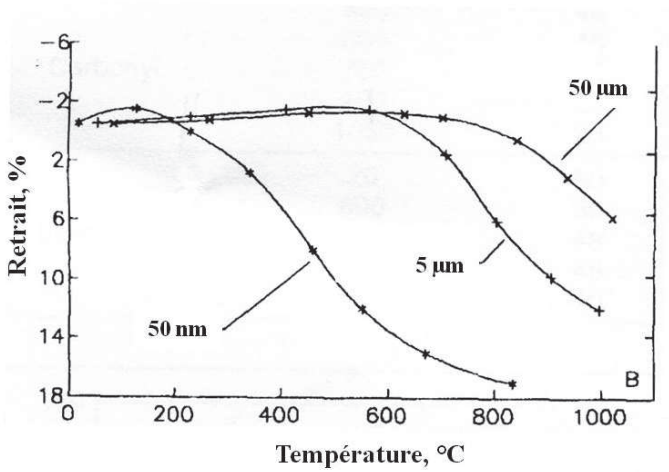


Figure A.II.43 : Evolution du retrait linéaire en fonction de la température au cours du frittage conventionnel de poudres de nickel sous vide à 20°C/min [AND94]

Tableau A.II.2 : Caractéristiques des comprimés de nickel UFP après frittage sous vide (densité à cru : 50% - taille de grains initiale : 50 nm – vitesse de chauffage : 6°C/min) [AND94].

Température de frittage (°C)	Porosité (%)	Densité (%)	Taille de grains (µm)
300	24	76	0,1
600	14	86	0,2
700	5	95	0,3
800	2	98	0,5
900	2	98	0,9
1000	1	99	2,0
1100	1	99	4,5

L'étude de Panigrahi [PAN07] a également été réalisée sur une poudre ultrafine de nickel (30 à 60 nm), chauffée sous argon à 10°C/min jusqu'à différentes températures (300 à 1000°C) avec différents temps de palier (0, 10, 30 et 60 min). La Figure A.II.44 montre, comme l'étude précédente [AND94], que la température de début de frittage de ces poudres ultrafines est de l'ordre de 200°C et que des densités supérieures à 90% peuvent être obtenues à 1000°C avec un maintien pouvant aller de 0 à 60 min. L'analyse microstructurale correspondante révèle une augmentation de la taille de grains avec le temps de palier isotherme, entre 10 à 25 fois la taille de grains initiale (414 nm à 0 min contre 1040 nm à 60 min) [PAN07]. Dans cette étude, Panigrahi [PAN07] montre qu'il est possible d'obtenir des densités supérieures à 90% par le biais d'un frittage conventionnel avec néanmoins une croissance granulaire non-négligeable ne permettant pas de conserver une structure nanométrique [PAN07].

Dans ses travaux, Panigrahi [PAN07] montre également que l'énergie d'activation pour le frittage de cette poudre ultrafine de nickel, de l'ordre de 66.2 ± 3 kJ.mol^{-1}, est beaucoup plus petite que celles reportées dans la littérature pour le frittage du nickel polycristallin (non nanocristallin), qu'il s'agisse de mécanismes de diffusion en surface (199.0 kJ.mol^{-1}), aux joints de grains (115 kJ.mol^{-1}), en volume (271.0 kJ.mol^{-1}) ou de vaporisation (401.0 kJ.mol^{-1}) [PAN07]. L'énergie d'activation pour le mécanisme de diffusion aux joints de grains dans le nickel nanocristallin, déterminée par Bokstein et al. [BOK95] pour une gamme de températures très basses (20 – 200°C) de l'ordre de 46 kJ.mol^{-1}, est une des rares valeurs actuellement disponibles pour les mécanismes de frittage du nickel nanocristallin. Ne pouvant pas identifier le mécanisme ou les mécanismes mis en jeu avec cette seule valeur de comparaison, Panigrahi et al. [PAN05] ont tenté d'approcher ces mécanismes de frittage en utilisant les modèles classiques d'Ashby [ASH74]. L'ensemble de leurs travaux leur a ainsi permis de déterminer les mécanismes de croissance de grains et de frittage d'une poudre de nickel nanocristalline [PAN07]. A basses températures, ils ont montré que la diffusion en surface et la diffusion aux joints de grains étaient respectivement les mécanismes prédominants pour le frittage et la croissance de grains [PAN07]. A plus haute température (> 600°C), la diffusion en volume est le seul mécanisme gouvernant à la fois le frittage et la croissance de grains [PAN07].

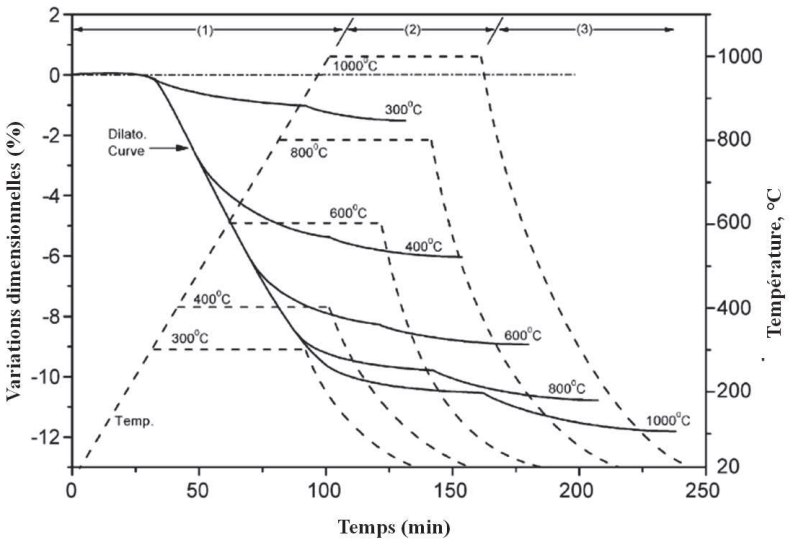


Figure A.II.44 : Courbes dilatométriques obtenues pour des comprimés de nickel pour différents cycles de frittage à 10°C/min [PAN07]

Bhattacharjee et al. [BHA07] se sont intéressés à l'évolution des joints de grains et aux changements microstructuraux associés dans le nickel pur (taille de grains d'environ 1 µm) au cours du frittage. Pour cette étude, les comprimés de nickel ont été chauffés à 5°C/min sous hydrogène pur et maintenus pendant 1h à différentes températures [BHA07]. Les densités obtenues après frittage à 900, 1100 et 1300°C sont respectivement de 82, 90 et 94% [BHA07]. La Figure A.II.45 présente les microstructures des échantillons après frittage à ces différentes températures. Compte tenu de la densité mesurée après frittage, la fraction de trous sur les micrographies est trop élevée pour être uniquement due à la porosité. Ceux-ci sont attribuables en partie à l'attaque chimique utilisée pour révéler la microstructure. Des macles sont clairement visibles dans la microstructure des échantillons frittés à 1100 et 1300°C mais pas pour l'échantillon fritté à 900°C. L'augmentation de la taille de grains avec la température de frittage mise en évidence par ces micrographies était prévisible ; elle est représentée graphiquement sur la Figure A.II.46. La taille de grains obtenue pour une densité relative de 94% est de l'ordre de 35 µm soit 35 fois la taille initiale de la poudre. Cette étude confirme l'obtention d'une densité et d'une taille de grains plus élevées avec l'augmentation de la température et met en évidence l'apparition de macles au cours du frittage [BHA07]. Selon les auteurs de cette étude [BHA07] et, Fullman et al. [FUL51] bien avant, la formation de macles au cours du frittage est un mécanisme très favorable à la réduction de l'énergie globale des joints de grains au cours de la croissance granulaire, même si celle-ci entraine une augmentation de l'aire des joints de grains [BHA07, FUL51, PAN07].

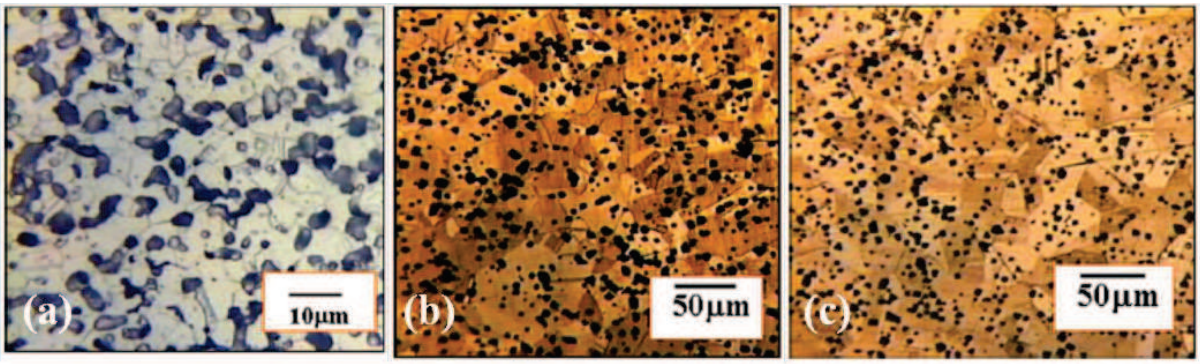


Figure A.II.45 : Micrographies optiques des échantillons de nickel frittés à différentes températures : (a) 900°C, (b) 1000°C et (c) 1300°C [BHA07].

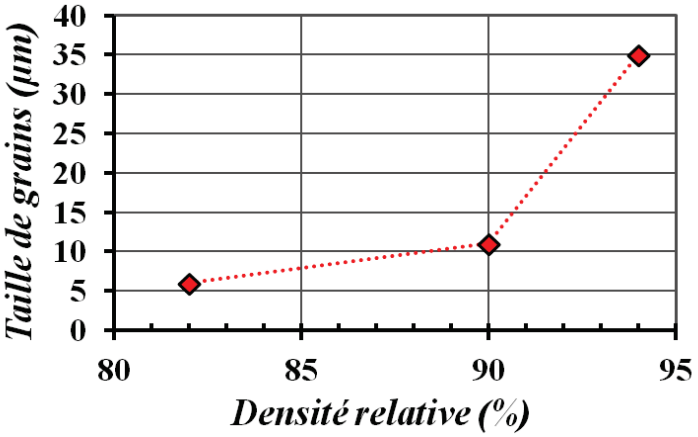
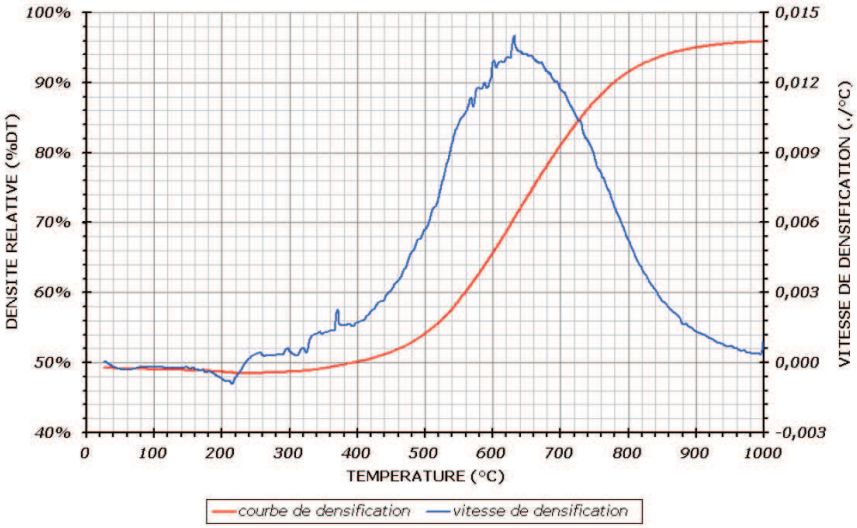
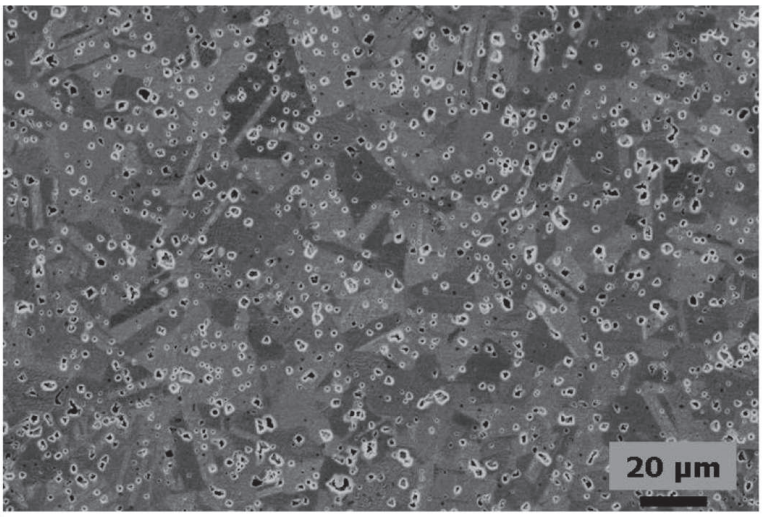


Figure A.II.46 : Tracé de l'évolution de la taille de grains en fonction de la densité relative à partir des valeurs annoncées par Bhattacharjee et al. [BHA07].

Charmond et al. [CHA09a] rapportent également quelques éléments sur le frittage conventionnel d'une poudre de nickel dont la taille moyenne des particules est de 760 nm. On peut noter que le diamètre moyen des grains est proche de celui de la poudre étudiée par Bhattacharjee et al. [BHA07]. L'étude a été réalisée dans un four de frittage conventionnel (dilatomètre) à 10°C/min jusqu'à 1000°C. Comme le montre la Figure A.II.47 (a), la vitesse de densification est maximum aux environs de 640°C et la densification du matériau débute vers 240°C, valeur légèrement supérieure à la température de début de frittage d'une poudre nanométrique de nickel (~50 nm) comme l'ont montré Andrievski [AND94] et Panigrahi [PAN07]. La microstructure obtenue après frittage présente une structure similaire à celle obtenue par Bhattacharjee et al. [BHA07] avec néanmoins une taille de grains plus faible de l'ordre de 10 à 15 µm pour une densité finale plus élevée de 96% et la présence de macles (Figure A.II.47 (b)). Comme précédemment [BHA07], la fraction de trous sur la micrographie (Figure A.II.47 (b)) est trop élevée par rapport à la densité finale mesurée après frittage (96%) et cet excès est également du à l'attaque chimique utilisée pour révéler les grains.



(a)



(b)

Figure A.II.47 : Frittage conventionnel d'une poudre de nickel (760 nm) à 10°C/min sous He/H_2 : (a) Evolution de la densité et de la vitesse de densification en fonction de la température – (b) Microstructure obtenue au MEB-FEG après attaque chimique [CHA09a]

Ragulya et al. [RAG95] ont réalisé une étude particulièrement intéressante sur le frittage d'une poudre ultrafine de nickel (25 nm). Dans leurs travaux, ils mettent en œuvre deux procédés de chauffage différents de « constant heating rate sintering » (CHRS - frittage à vitesse de chauffage constante) et de « rate-controlled sintering » (RCS - frittage à vitesse de retrait contrôlée) et comparent l'effet du chauffage sur la densification et la microstructure après frittage. Le contrôle du cycle de chauffage pour piloter la microstructure durant le frittage est une approche connue de longue date pour ses avantages économiques et sa simplicité de mise en œuvre [PAL67 - LIN97]. Le procédé RCS étudié par Ragulya et al. [RAG95], et bien avant par Palmour III et al. [PAL67], s'appuie sur ce concept de maitrise de la microstructure et est caractérisé par une taille de grains plus faible et une structure exempte de pores [RAG95 – PAL67].

Le procédé dit CHRS (temps total de cycle : 30 min) correspond à un chauffage conventionnel pour lequel la vitesse de chauffage est fixée et identique jusqu'à ce que la température maximale soit atteinte (la vitesse de chauffage (0,44°C/sec = 26°C/min) est déterminée à partir d'essais préliminaires de frittage dans des conditions de chauffage linéaires afin de se placer dans les meilleures conditions de frittage) [RAG95]. Le procédé RCS (temps total de cycle : 1 heure) consiste quant à lui à fractionner le cycle de frittage et à piloter la vitesse de densification en fonction de la densité relative de l'échantillon [RAG95]. La Figure A.II.48 permet d'illustrer les principales différences entre ces deux modes de frittage optimisés. Typiquement, le procédé RCS utilise des vitesses de densification très élevées lors du premier stade (i.e. une densité relative inférieure à 0.5), des vitesses plus faibles au stade intermédiaire (i.e. une densité relative entre 0.5 et 0.78) et enfin un régime de vitesses continûment décroissantes pour le stade final du frittage (i.e. une densité relative supérieure à 0.78) [RAG95]. Pour le cycle CHRS, la vitesse de densification reste constante (0,05%/sec) dans la gamme de densité de 40 à 87% et 1,5 à 2 fois supérieure à celle observée pour le mode RCS (Figure A.II.48). Ces travaux révèlent que les stades de densification initiaux sont similaires quelque soit la technique utilisée jusqu'à environ 650-750°C puis diffèrent au-delà [RAG95]. Au cours du procédé CHRS à des températures supérieures à 700°C, Ragulya et al. [RAG95] observent que le grossissement de pores prédominent sur leur retrait et ainsi que les pores de taille élevée deviennent stables. Au contraire, dans le cas des procédés RCS, au-delà de 700°C, ils constatent que le pourcentage de pores ouverts diminue de manière uniforme sur toute la gamme de densités et de températures et qu'il y a un équilibre entre la croissance des pores et le retrait [RAG95]. La Figure A.II.49 (a) représente l'évolution de la taille de grains en fonction de la densité relative pour les deux modes de chauffage : CHRS et RCS [RAG95]. On peut voir que la taille de grains obtenue après frittage par le procédé RCS est plus faible que celle obtenue pour le procédé CHRS pour une densité finale donnée. Le tableau de la Figure A.II.49 (b) montre que pour une densité de l'ordre de 80% environ, la taille de grains est multipliée par 1,7 lors d'un chauffage par le procédé CHRS contre 1,25 avec le procédé RCS. Pour une densité finale obtenue de 99% par le procédé RCS, la taille de grains de l'ordre de 76 nm est multipliée par 3.

Les auteurs montrent, grâce à cette étude, que le procédé RCS permet d'obtenir une microstructure plus fine qu'après un frittage à vitesse de chauffage constante pour une densité donnée, proche de 100%. Ce procédé permet de limiter la croissance granulaire et de conserver une structure nanocristalline (< 100 nm avec une taille de particules initiales de 25 nm) [RAG95].

Plus récemment, les cycles de frittage dits en « deux étapes » (two-step sintering) proposés par Chen et al. [CHE00] relèvent de la même préoccupation à savoir, favoriser la densification et limiter la croissance granulaire dès la fin de la densification.

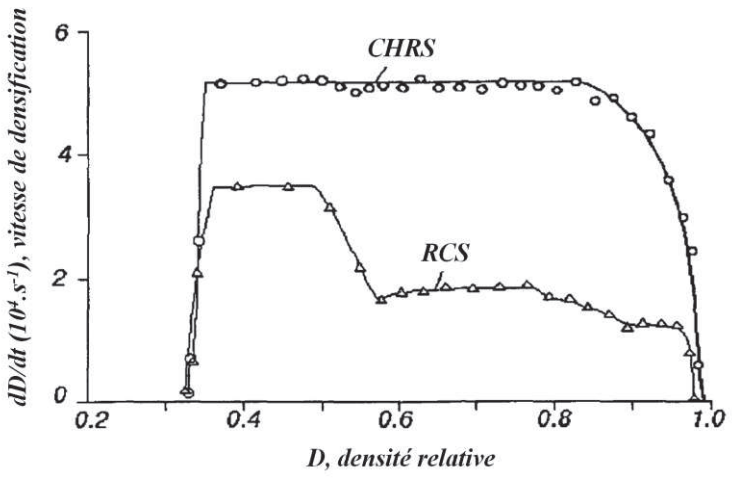
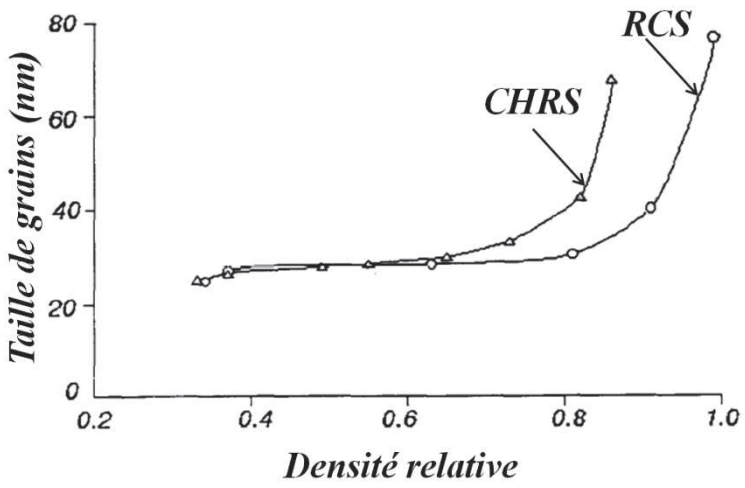


Figure A.II.48 : Profils de la vitesse de densification optimisés en fonction de la densité relative pour les procédés RCS et CHRS appliqués à une poudre de nickel ultrafine (25 nm) [RAG95].

(a)



(b)

Procédé CHRS			Procédé RCS		
T, °C	D	R, µm	T, °C	D	R, µm
20	0.33	0.025	20	0.33	0.025
450	0.37	0.027	450	0.37	0.027
550	0.49	0.028			
600	0.55	0.028	625	0.63	0.029
700	0.65	0.030			
800	0.73	0.033	800	0.81	0.031
900	0.82	0.042	930	0.91	0.040
1000	0.86	0.067	1030	0.99	0.076

T - température de frittage, D - densité, R - taille de grains moyenne

Figure A.II.49 : (a) Variation de la taille de grains en fonction de la densité relative – (b) Résumé des caractéristiques des échantillons après frittage RCS et CHRS (température de frittage, densité relative et taille de grains) [RAG95].

Bien que celles-ci soient peu nombreuses, les études sur le frittage conventionnel du nickel pour des granulométries différentes des poudres utilisées seront un point de comparaison et de premiers éléments de compréhension importants pour l'étude du frittage conventionnel et ultra-rapide de notre poudre de nickel. L'ensemble de ces études montre qu'il est possible de fritter conventionnellement le nickel avec des vitesses de chauffage entre 5 et 25°C/min jusqu'à des densités supérieures à 90% et des temps de cycle caractéristiques situés entre 1 h et 4 h. La densification des comprimés s'accompagne néanmoins d'une forte croissance granulaire pouvant multiplier la taille initiale des particules selon un facteur compris entre 10 et 40 ; Bhattacharjee et al. [BHA07] montrent que pour une taille initiale des particules de 1 µm, la taille de grains après frittage conventionnel est de l'ordre de 35 µm pour une densité relative de 94%. En revanche, le cycle de frittage conventionnel original mis en œuvre par Ragulya et al. [RAG95], d'une durée d'une heure environ, leur permet de limiter la croissance granulaire et de conserver une structure nanocristalline (taille initiale de 25 nm – facteur multiplicatif de 3 après frittage pour une densité proche de la densité théorique).

Comme nous avons pu le voir, les poudres nanocristallines présentent de nombreux avantages par rapport aux poudres plus grossières : meilleure densification, température de frittage plus basse, possibilité de conserver une taille de grains nanométrique après frittage. Toutefois, elles présentent des inconvénients comme leur difficulté de mise en forme par compaction. Connaissant les points positifs et négatifs, nous avons fait un compromis pour le choix de la poudre de nickel pour notre étude, à savoir une poudre dont la taille des particules élémentaires est de 760 nm ; taille relativement faible permettant toutefois d'être facilement mise en forme par compaction uniaxiale.

b. Frittage par micro-ondes des métaux

De par leurs propriétés, et notamment leur conductivité électrique, les métaux massifs réfléchissent les ondes électromagnétiques de type micro-ondes et sont dits opaques [SUT89]. Cependant, la profondeur de pénétration dans les métaux n'est pas nulle, elle est de l'ordre du micron. Le champ peut donc pénétrer dans la matière et induire des courants : c'est l'effet de peau. Or, certaines poudres métalliques fines sont constituées de particules de l'ordre du micron. Dans cet état divisé de la matière, les micro-ondes peuvent contribuer au chauffage par différents mécanismes de pertes, dont les pertes par effet Joule dues aux courants de Foucault induits par les variations du champ magnétique, ainsi que les pertes magnétiques (aimantation, oscillation des parois de Bloch…).

Ces premières pertes existent dans tous les matériaux conducteurs alors que les pertes magnétiques sont spécifiques aux matériaux ferromagnétiques. Le fer, le cobalt et le nickel sont des métaux ferromagnétiques, ainsi que certains alliages. Le Tableau A.II.3 résume les propriétés relatives au ferromagnétisme (température de Curie et perméabilité magnétique relative). Ces matériaux présentent des propriétés ferromagnétiques uniquement jusqu'à leur température de Curie. Cette température correspond à la température à laquelle le matériau perd son aimantation spontanée.

Tableau A.II.3 : Propriétés des métaux purs ferromagnétiques

Métaux	**Fer**	**Cobalt**	**Nickel**
Température de Curie (°C)	770	1115	358
Perméabilité magnétique relative à une température de 20°C et jusqu'à la température de Curie	10000	250	600

La littérature rapporte quelques travaux de recherche sur le chauffage et le frittage par micro-ondes de métaux. Les études sur le frittage micro-ondes de matériaux métalliques sont encore peu

nombreuses car, comme on a pu le voir, les métaux réfléchissent les micro-ondes et celles-ci entrainent souvent la formation d'étincelles, d'arcs électriques et de plasmas, dommageables pour la maitrise d'un frittage homogène.

Les premiers travaux démontrant la possibilité de fritter des pièces purement métalliques par chauffage micro-ondes remontent à d'une dizaine d'année [ROY99]. Roy et al. ont mis en évidence la possibilité de chauffer *indirectement*, dans un four micro-ondes multimodes (cf. Chapitre A.I.1), différentes poudres métalliques jusqu'à densification totale. Il semblerait que ceci ait été possible grâce à la conception de dispositifs de chauffage hybride et d'isolation performante disposés autour de l'échantillon (Figure A.II.50). Les pièces métalliques de quelques cm^3 sont introduites dans un tube en alumine, dans lequel l'atmosphère est contrôlée. Ce tube est isolé par des fibres céramiques dont la nature varie avec la gamme de température. Le suscepteur utilisé est constitué de 4 barreaux en SiC ou $MoSi_2$ et est placé autour du tube en alumine, dans les fibres isolantes. Ce dispositif permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1600°C.

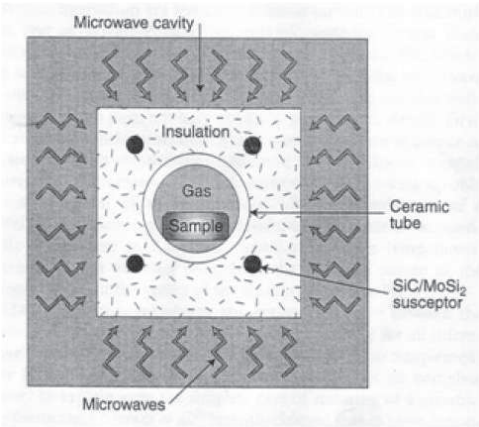


Figure A.II.50 : Dispositif de frittage micro-ondes dans une cavité multimode [ROY99].

La littérature rapporte également que les matériaux frittés par micro-ondes présentent une microstructure plus fine, contribuant à améliorer leurs propriétés mécaniques. Agrawal [AGR00] et Anklekar et al. [ANK01] ont montré que l'amélioration des propriétés mécaniques (dureté, résistance en flexion, ductilité) de barreaux d'acier FC208 était due à une microstructure et une distribution des porosités plus homogènes dans les matériaux frittés par micro-ondes pour des cycles thermiques identiques à ceux du frittage conventionnel. D'autre part, la forme des pores, plus arrondis dans les matériaux frittés par micro-ondes, contribuerait à l'augmentation de leur ductilité [AGR00]. Tiwari et al. [TIW04] tirent, de leur étude portant sur des alliages non-ferreux tels qu'un bronze (Cu-Sn) et des alliages base-W, les mêmes conclusions qu'Agrawal [AGR00] et Anklekar et al. [ANK01].

Les expériences de Cheng et al. [CHE01] [CHE02], réalisées dans une cavité monomode, ont permis de mettre en évidence la contribution du champ magnétique pour le chauffage direct par micro-ondes de divers métaux (Fe, Cu, Co), carbures ou oxydes, et même des composites céramique/métal (Al_2O_3/acier, ZnO/Co). Ils montrent également que le champ électrique peut lui aussi contribuer au chauffage direct par micro-ondes de poudres métalliques lorsque celles-ci comportent une couche d'oxyde. Leurs travaux ont permis de montrer que les contributions des pertes magnétiques et électriques ne devaient pas être ignorées dans le cas de poudres métalliques, toutefois les températures atteintes sont assez faibles (800°C environ) en raison de l'absence d'isolation.

La mise en évidence et l'explication d'éventuels mécanismes de frittage spécifiques aux micro-ondes, pouvant être liés à des effets non-thermiques du champ électromagnétique, n'en sont encore qu'à leurs débuts. Veltl et al. [VEL04] ont étudié les mécanismes de transport de matière

induits par les micro-ondes sur un système de particules sphériques d'acier et de bronze et ont émis une première hypothèse concernant les mécanismes mis en jeu. Selon eux, le champ électromagnétique contribuerait à un chauffage des matériaux métalliques par création de courants induits à la surface des grains (effet Joule), mais également à une accélération du transport de matière dans la région interparticulaire par un effet non thermique. En effet, les forts gradients du champ électrique générés entre les particules entraineraient la formation de plasmas locaux (entre les particules) pulvérisant de très fines particules de métal (de l'ordre du nm). Ces particules de métal seraient ensuite transportées via le volume du pore (par transport en phase vapeur), des surfaces convexes des particules vers les zones de contact intergranulaires, dont les énergies sont plus faibles.

Si on s'intéresse au nickel en particulier, très peu d'études ont été menées sur le frittage micro-ondes [CHA09a] [DEM11] [SAI06].

Dans les travaux de Saitou [SAI06], les comprimés de nickel (taille de grains initiale = 45 µm), après déliantage, ont été chauffés par micro-ondes dans une cavité monomode, à l'aide d'un suscepteur en SiC. Les essais ont été réalisés sous atmosphère neutre (N_2), à une vitesse de chauffage de 80°C/min jusqu'à des températures comprises entre 900°C et 1300°C avec un maintien en température d'une heure. L'analyse des expériences a permis de montrer que les valeurs d'énergie d'activation sont très proches entre les deux techniques de chauffage (micro-ondes ou conventionnel) ; ceci signifie donc que le mécanisme de frittage prépondérant est identique pour les deux procédés (diffusion en volume). En revanche, cette étude montre que les micro-ondes semblent accélérer les cinétiques de densification ; ceci indique que les micro-ondes peuvent influer sur différents paramètres du matériau, comme l'énergie de surface, la fréquence de vibration des atomes, la concentration en lacunes. Néanmoins, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir définir exactement l'effet des micro-ondes sur le frittage.

Deminskyi et al. [DEM11] ont étudié la cinétique de croissance des « cous » lors du frittage micro-ondes d'une poudre de nickel dans les premiers stades du frittage. La poudre de nickel utilisée présente des particules sphériques ayant une taille moyenne de 255 µm. Les expériences ont été réalisées dans une cavité micro-ondes multimodes sans suscepteur à une fréquence de 2,45 GHz, à une vitesse de chauffage de 180°C/min à différentes températures (700 à 900°C). Ces auteurs concluent que l'étape initiale du frittage par micro-ondes de leur poudre de nickel montre une vitesse de croissance des cous anormale pendant un maintien isotherme. Cette étude apporte les preuves de la formation d'une phase liquide et appuie une amélioration du transfert de masse pendant le processus de frittage micro-ondes. Selon Deminskyi et al. [DEM11], la formation d'une phase liquide peut être due d'une part à la variation globale du champ électromagnétique dans la région de contact (cous) qui est suffisamment élevée pour transformer l'énergie du champ micro-ondes en chaleur et donc créer pendant une courte période dans la zone des cous un état fondu. D'autre part, des décharges et des microplasmas entre les particules peuvent avoir lieu et ainsi entrainer une fusion partielle de la poudre.

S. Charmond [CHA09a] a étudié au cours de sa thèse au sein du laboratoire SIMaP le frittage micro-ondes direct d'une poudre de nickel (poudre commerciale d'EuroTungstene Poudres de dénomination « Inco-type 110 PM nickel powder »). Les expériences ont été réalisées dans une cavité monomode résonante (cf. Partie B.II.3 pour la description de l'installation) dans une configuration de chauffage direct, sans suscepteur ni isolant, sous champ électrique ou magnétique prédominant. Sous champ magnétique dominant, malgré les propriétés ferromagnétiques du nickel et quelle que soit l'atmosphère de frittage (air, Ar, N_2, He/H_2), les échantillons n'ont pu être chauffés à des températures

suffisantes pour le frittage et la formation d'arcs électriques a toujours été observée. Sous champ électrique dominant, les échantillons de nickel n'ont pu être chauffés sans la formation d'un plasma. En fonction de l'atmosphère de frittage, les échantillons ont pu être plus ou moins chauffés et présentaient un endommagement de leur surface plus ou moins marqué. Seule une atmosphère réductrice He/H_2 a permis de réaliser un chauffage rapide jusqu'à des températures très élevées ($> T_{fusion}$) grâce à la présence d'un plasma. Ce plasma, se formant au-dessus de la surface de l'échantillon, est supposé transférer suffisamment d'énergie à l'échantillon pour permettre son frittage, voire même provoquer sa fusion. Bien que les résultats obtenus par S. Charmond et al. [CHA09a] soient encourageants, ils mettent également en évidence les difficultés d'un frittage par micro-ondes direct de matériaux métalliques dans la cavité monomode résonante utilisée ; en effet, la formation de plasmas ou d'arcs électriques au cours du chauffage par micro-ondes compliquent la maitrise du procédé et la détermination des conditions optimales (température, puissance,…). Ces conditions sont par ailleurs susceptibles de changer avec de nombreux paramètres comme la nature du matériau, la géométrie des pièces, la densité à cru.

Bien que de nombreux articles rapportent des résultats encourageants sur le frittage micro-ondes des métaux, il semblerait que certaines difficultés soient rencontrées comme le rapportent certains travaux [CHA09a]. Par ailleurs, la majorité des articles publiés sur ce sujet ont été écrits par la même équipe de recherche [AGR00 – ANK01 – CHE01 – CHE02 – DEM11 – ROY99]. Les recherches menées par Sylvain Charmond sur la cavité monomode résonante du laboratoire SIMaP [CHA09a] mettent en évidence certaines difficultés pour le frittage micro-ondes des métaux. Il semble donc que cette installation soit plus adaptée pour le frittage des céramiques que des métaux.

c. Frittage par induction de matériaux métalliques

L'intérêt principal de cette technique est le chauffage rapide. Le transfert de chaleur dans le cas d'un chauffage par induction se révèle très supérieur au transfert par rayonnement et par conduction (Tableau A.II.4) [DUN88, EUL80, GER96]. La spécificité des procédés de chauffage rapide comme l'induction par rapport aux techniques de frittage dites conventionnelles réside dans le fait que le chauffage a lieu au sein même du matériau, ici via les courants de Foucault [EUL80]. Par conséquent, le rendement est considérablement plus grand qu'avec une autre méthode [EUL80].

Tableau A.II.4 : Transfert d'énergie pour différents procédés de chauffage (rapporté à l'unité de surface extérieure de la pièce) [EUL80].

Type de chauffage	Transfert d'énergie en W/cm²
Convection	**0.5**
Rayonnement (four électrique, four à moufle)	**10**
Chauffage par conduction	**20**
Flamme	**1 000**
Chauffage par induction	**30 000**

Alors que le chauffage par rayonnement de pièces obtenues par métallurgie des poudres a fait l'objet de nombreuses recherches, le frittage naturel par induction direct, c'est-à-dire pour un chauffage produit par une interaction directe entre le champ électromagnétique et le matériau à fritter,

et les mécanismes mis en jeu ont été très peu étudiés à ce jour. Quelques articles et brevets datant des années 40 à 80 font cependant état d'études menées sur le frittage par induction impliquant une interaction directe entre le matériau en poudre et le champ électromagnétique pour la plupart.

Un des premiers brevets déposés utilisant la technique de chauffage par induction pour le frittage date des années 40 [GOE41]. La Figure A.II.51 représente le schéma de ce procédé. Dans cet écrit, C.G. Goetzel [GOE41] décrit son invention comme un appareil et une méthode permettant de déterminer ou de créer des conditions appropriées pour ce type de traitement thermique. Selon lui, il est possible de déterminer le traitement approprié pour le frittage de la pièce en contrôlant la valeur d'impédance du circuit. Goetzel [GOE41] indique dans le brevet que la température de frittage optimale correspond à celle pour laquelle la valeur de l'impédance du circuit devient constante, sans toutefois apporter plus d'explications. Grâce à cette technique pour déterminer les conditions optimales de frittage, il montre également sur divers métaux (cuivre, fer, alliage fer-nickel…) qu'il est possible de fritter des matériaux grâce à un chauffage par induction à des fréquences de l'ordre de 100 kHz [GOE41]. La caractérisation des diverses pièces frittées par induction révèle des résultats satisfaisants et des propriétés comparables à celles obtenues pour des pièces coulées [GOE41]. Dans ce brevet, Goetzel [GOE41] avance déjà l'hypothèse d'une accélération de la diffusion et donc du frittage sous l'effet des courants de Foucault induits par un chauffage par induction haute-fréquence.

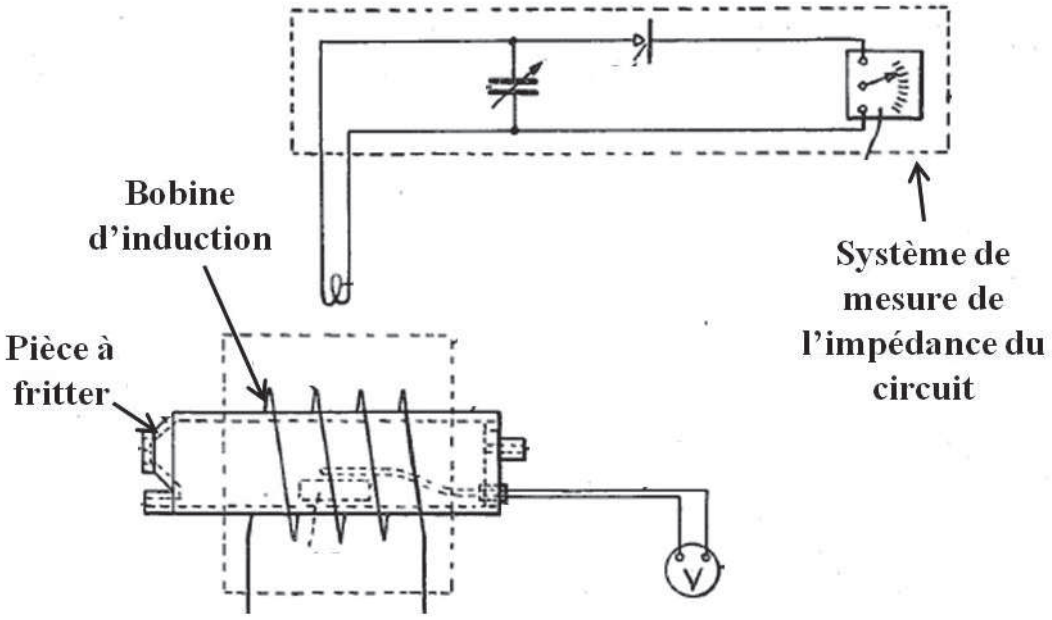


Figure A.II.51 : Schéma de principe du procédé déposé par Goetzel en 1941 [GOE41]

Une vingtaine d'années plus tard, Bonis et al. [BON67] exposent une technique de forgeage (pressage à chaud) dans laquelle la pièce est préchauffée par induction haute-fréquence. Cette technique est appliquée à la mise en forme de métaux et dans certains cas, les poudres contiennent un lubrifiant pour obtenir par la suite des pièces autolubrifiantes (faibles températures de frittage dans ce cas). Le principe de leur technique est schématisé sur la Figure A.II.52. Ce procédé consiste à chauffer une pièce à cru par des pulses d'induction haute-fréquence pendant des périodes suffisamment courtes pour ne pas dégrader le lubrifiant et pendant un temps suffisamment long pour obtenir une température homogène dans la pièce. Cette étape de chauffage est suivie par la mise en forme de la pièce chaude au moyen d'une frappe à fort impact suivie d'un refroidissement rapide.

La même année, une technique de frittage par induction a été présentée dans un brevet par Sara [SAR67]. Il s'agit d'un procédé de frittage indirect, c'est-à-dire via un suscepteur. La pièce, composée d'un matériau réfractaire (carbures), est placée à l'intérieur d'une capsule en matériau conducteur électrique chauffée par induction haute-fréquence (~ 450 kHz). La chaleur est ensuite transmise à la pièce par rayonnement permettant ainsi une distribution plus homogène de la température et de s'affranchir des difficultés liées à l'effet de peau (fusion locale et densité finale non-homogène). L'auteur affirme que ce procédé permet d'obtenir des pièces présentant une densité et une dureté plus élevées que celles obtenues pour des pièces réalisées via des techniques conventionnelles.

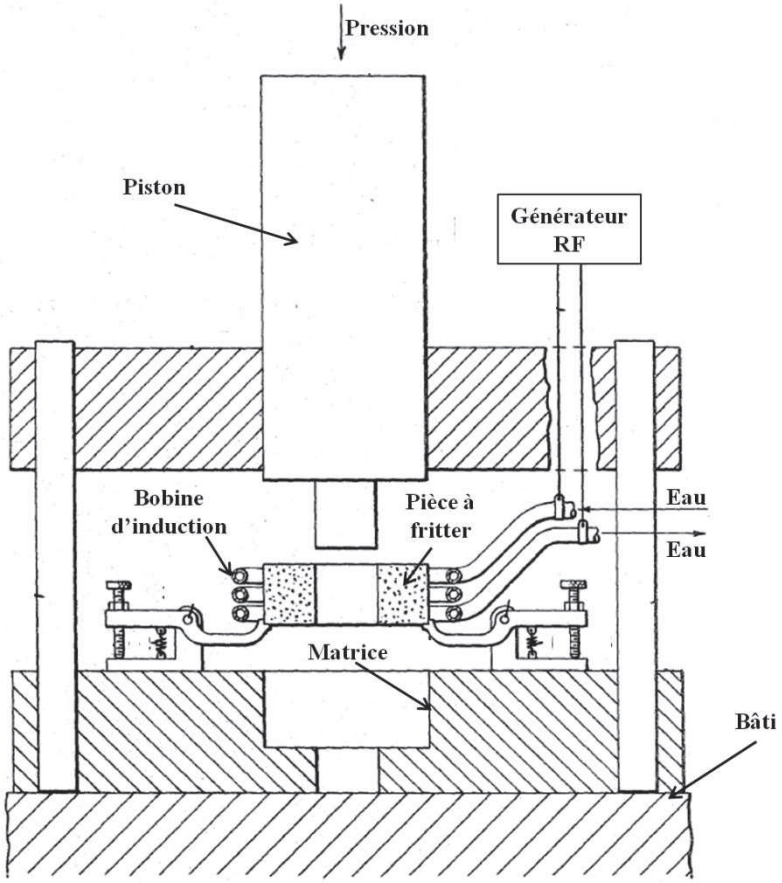


Figure A.II.52 : Représentation schématique de la méthode de chauffage et de mise en forme de poudres métalliques pour l'obtention de pièces autolubrifiantes développée par Bonis et al. [BON67].

Quelques années plus tard, dans les années 70, Conta [CON73, CON75] dépose deux brevets exposant un procédé pour le chauffage et le frittage de poudres métalliques ferreuses. Il s'agit d'un processus continu global de fabrication de pièces métalliques de la poudre au produit fini (Figure A.II.53) mettant en jeu le chauffage par induction direct [CON73, CON75]. L'étape I du procédé consiste à réaliser une pièce à cru par compaction isostatique à froid ou par pressage uniaxial jusqu'à une densité relative de l'ordre de 70 à 90%. Après compaction, la préforme subit une série de traitements thermiques sous atmosphère inerte ou réductrice, décrits sur la Figure A.II.53. L'étape II correspond à un préchauffage de la préforme en surface jusqu'à une température d'au moins 150°C, via un chauffage par rayonnement [CON73] ou par induction à haute-fréquence (de l'ordre de 400 kHz) [CON75]. Le chauffage par induction à faible fréquence (~3 kHz – étape III) est ensuite utilisé pour porter l'échantillon à la température de frittage en un temps relativement court. La pièce est maintenue ensuite pendant une durée déterminée à la température de frittage (généralement dans un

four classique – étape IV) puis refroidi (étape V) à une température permettant une mise en forme à chaud par pressage pour obtenir le produit fini (étape VI). L'ensemble du procédé peut être réalisé en 6 à 10 minutes (pour des pièces d'engrenage de petite taille) ce qui permet de réduire de manière importante les cycles de production.

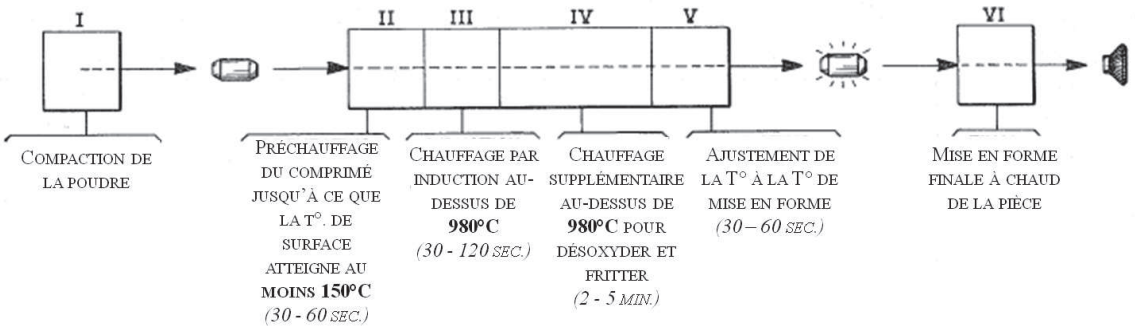


Figure A.II.53 : Schéma du procédé développé par Conta dans les années 70 [CON73, CON75]

Les travaux de Conta [CON73, CON75, CON77] ont mis en évidence un phénomène particulier encore mal connu. En effet, lors de ses essais de chauffage par induction à faible fréquence (~3 kHz), il y a une période caractéristique dite d'« incubation » au début de chaque cycle de chauffage au cours de laquelle il semble y avoir une réponse différée de la température au champ électromagnétique. Cette période est caractérisée par un faible couplage de la bobine d'induction provoquant un chauffage très lent et inefficace pouvant durer 3 minutes ou plus. Cette période d'incubation explique l'étape II de préchauffage de la préforme jusqu'à environ 150°C (Figure A.II.53). Effectivement, les travaux de Conta [CON73, CON75, CON77] ont montré qu'un préchauffage en surface de la pièce jusqu'à environ 200°C par rayonnement ou par induction haute-fréquence (450 kHz) permettait de réduire voire éliminer cette période d'incubation. Bien que les changements survenant dans le matériau au cours de cette étape de préchauffage ne soient encore pas bien connus, il a été observé que la pièce préchauffée présente une résistivité électrique plus faible (non-préchauffé : $\rho = 10^{-1}$ Ω.cm et préchauffé : $\rho = 10^{-3}$ Ω.cm) et répond beaucoup plus facilement à un chauffage par induction à plus faible fréquence [CON75, CON77]. Selon Conta [CON77], le préchauffage semblerait donc conduire à des changements irréversibles et la période d'incubation serait liée à l'inhabituelle haute résistivité du comprimé à cru. Plusieurs hypothèses, qu'il reste toutefois à vérifier , ont été avancées par Conta [CON77] pour expliquer la chute de la résistivité électrique du comprimé après préchauffage : (1) présence d'une fine couche de gaz adsorbés en surface de la poudre pouvant agir comme isolant partiel entre les particules ou groupes de particules, (2) phénomènes chimiques altérant la structure des contacts entre les particules (comme un oxyde de surface) ; selon Conta [CON77], cette dernière hypothèse semble peu probable car des réactions chimiques sont peu envisageables à ces températures (< 200°C).

Dans les années 70, Osborn et al. [OSB73] ont également déposé un brevet décrivant une méthode de chauffage adaptée pour le frittage de pièces métalliques formées de particules compactées électriquement conductrices. Leur méthode consiste à d'abord chauffer la pièce par effet Joule en faisant passer un courant électrique dans celle-ci (Figure A.II.54 (a)) puis si nécessaire à terminer le chauffage par induction (Figure A.II.54 (b)). Selon eux, le couplage des deux méthodes permet d'éliminer l'inconvénient lié au chauffage de surface de l'induction. Comme le chauffage par induction chauffe préférentiellement la surface externe de la pièce, ceci entraine un frittage en surface augmentant ainsi la faculté de la surface à être chauffée par induction ; la température à la surface de la

pièce augmente alors rapidement. Cependant, la conduction de la chaleur à travers les particules compactées pour chauffer l'intérieur de la pièce est relativement lente du fait du faible transfert thermique entre les particules non-frittées au cœur de la pièce. L'utilisation d'un préchauffage par résistance permet ainsi, d'après Osborn et al. [OSB73], de réaliser un chauffage par induction efficace puisque les particules sont déjà partiellement liées ou fusionnées ensemble permettant d'atteindre rapidement la température de frittage dans l'intégralité de la pièce.

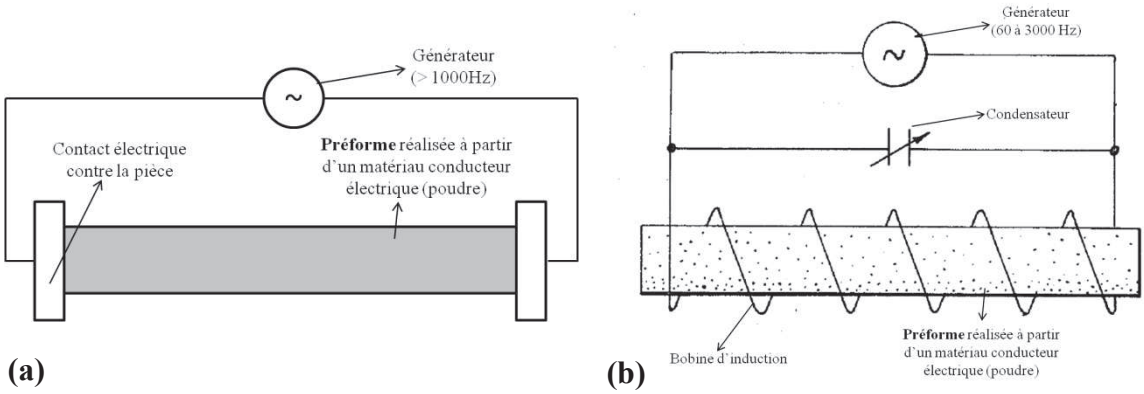


Figure A.II.54 : (a) Schéma du montage pour le chauffage par résistance – (b) Schéma du montage pour le chauffage par induction [OSB73]

Une installation et un protocole de frittage par induction font également l'objet d'un brevet en 1988 [DUN88] visant à surmonter les limites du frittage conventionnel : temps de chauffage relativement long en raison des modes de chauffage par rayonnement et par conduction présentant un transfert de chaleur peu efficace, encombrement important des installations, coûts élevés…Ce procédé consiste à déplacer séquentiellement les pièces (moyeux annulaires) à fritter le long d'une série d'unités de chauffage par induction sous atmosphère contrôlée afin d'éliminer les produits volatils (liants, lubrifiants) et d'augmenter progressivement la température jusqu'à la température de frittage (Figure A.II.55). Cette technique, très automatisée, présente plusieurs avantages : une manipulation très limitée des pièces, des cycles de traitement courts et des pièces en sortie directement à la température pour une éventuelle mise en forme finale.

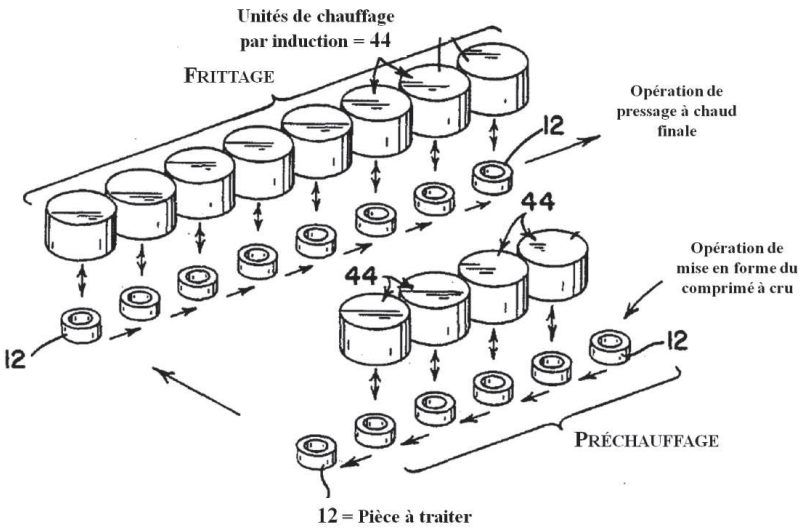


Figure A.II.55 : Représentation schématique du procédé automatisé de frittage par induction développé par Dunn [DUN88].

Euler et May [EUL80], en 1980, décrivent dans leur article l'installation (Figure A.II.56) qu'ils ont mise au point pour étudier la possibilité d'un frittage en phase liquide de bronzes d'Al-Cu. Leur étude met en évidence, d'un point de vue matériaux tout d'abord, des résultats particuliers : absence de croissance de grains, obtention de propriétés spécifiques et inhibition de la formation d'oxydes du fait d'un refroidissement rapide, maitrise de la porosité et de la capacité de mouillage suivant l'atmosphère de frittage utilisée grâce au petit volume de la cavité [EUL80]. Ils montrent également que les échantillons frittés par induction nécessitent seulement une faible fraction des temps de frittage habituels pour atteindre des propriétés similaires à celles des matériaux frittés par des procédés de frittage conventionnel [EUL80]. Toutefois, ces travaux ont révélé la présence de surchauffes locales induites par une distribution inhomogène de la densité dans le comprimé à cru (échantillon cylindrique creux : h = 20 mm, $d_{intérieur}$ = 10 mm et $d_{extérieur}$ = 12 mm) et par des défauts potentiellement provoqués par un mouillage insuffisant [EUL80].

Euler et May [EUL80] ainsi que Conta [CON77] mettent en évidence que le frittage par induction, malgré une installation plus compliquée et des phénomènes encore mal connus, présente de nombreux avantages :

- possibilité d'atteindre une haute température de frittage par une interaction directe entre le champ et le matériau (sans contributions extérieures),
- vitesses de chauffage élevées,
- potentiel élevé pour des procédés continus et une automatisation complète,
- faible encombrement de l'installation,
- faibles consommations d'énergie,
- faibles coûts.

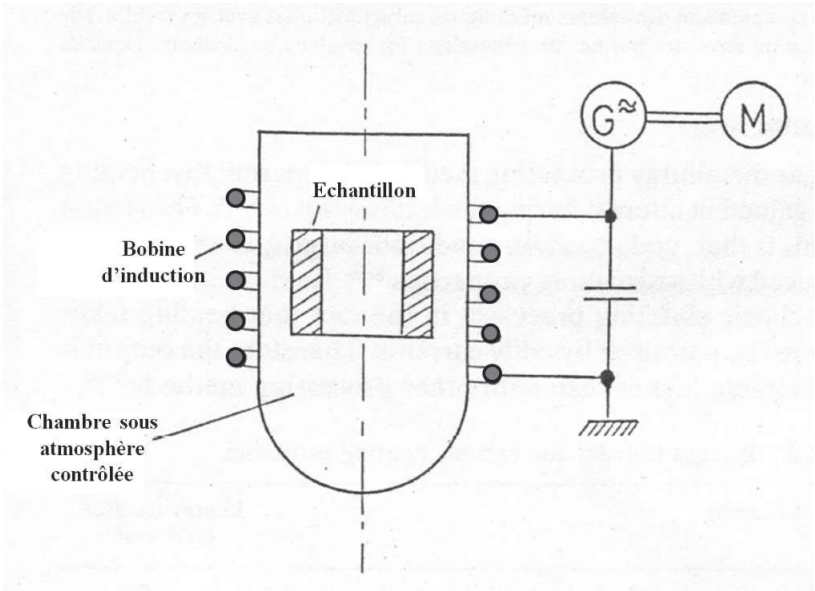


Figure A.II.56 : Schéma de l'installation pour le frittage par induction développée par Euler et May [EUL80].

Dans la dernière décennie, la littérature rapporte de nombreuses études sur le frittage mettant en jeu un chauffage par induction haute-fréquence [KHA07, KIM04, KIM05, KIM06, SHO09, SHO12]. La technique de frittage utilisée est une compression à chaud mais dans laquelle la matrice est chauffée par induction (Figure A.II.57). Ce type de procédé (Figure A.II.57) se rapproche des procédés dit de pressage à chaud et de « Spark Plasma Sintering » (SPS) [MIN12, NAI11, TOK97] (Figure A.II.58). Contrairement à la technique de pressage à chaud, les procédés de chauffage par

induction et SPS ont en commun le chauffage direct de la matrice (voire même de la pièce en SPS dans le cas d'un matériau conducteur) et pas d'un four autour de la matrice.

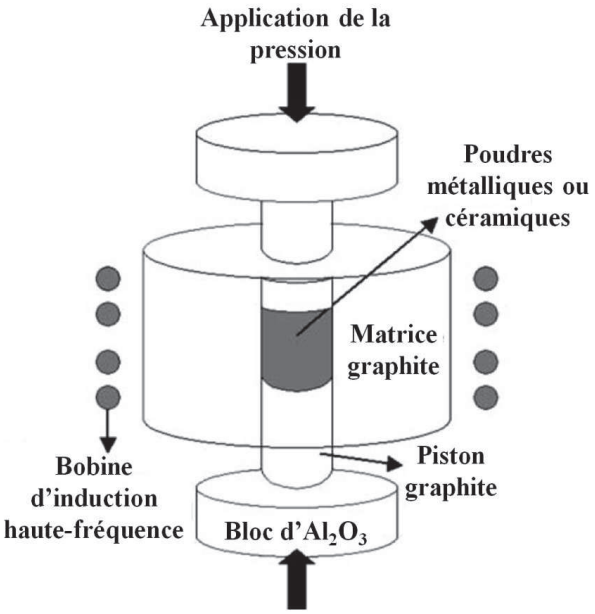


Figure A.II.57 : Représentation schématique d'un appareil de frittage par induction haute-fréquence [KHA07, KIM04, KIM05, KIM06, SHO09, SHO12]

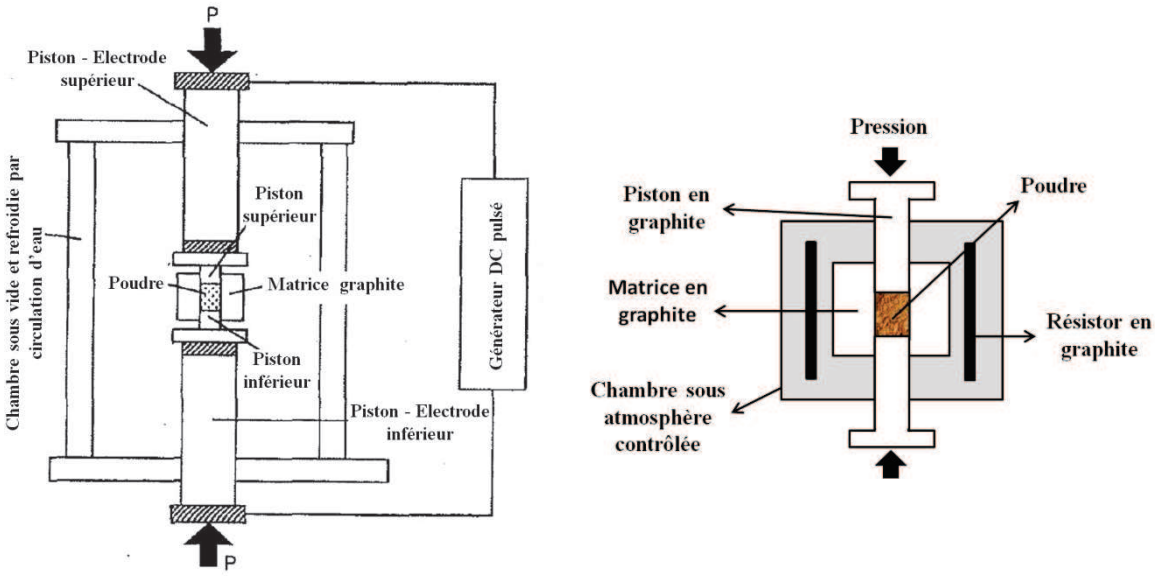


Figure A.II.58 : Représentations schématiques : (a) procédé de frittage SPS (Spark Plasma Sintering) [TOK97] (b) frittage par pressage à chaud [STC09]

Peu de travaux ont réellement été menés sur le frittage par induction direct pour l'obtention d'un produit fini. Seul Euler et May [EUL80], dans leur article, réalisent une étude plus approfondie du frittage par induction. Toutefois, l'ensemble des travaux résumés ci-dessus mettent en évidence la possibilité d'utiliser le chauffage par induction pour le frittage et l'intérêt qu'il peut avoir pour un frittage rapide. La littérature concernant le chauffage par induction, et notamment les brevets, souligne les avantages liés à cette technique de chauffage comme : un faible encombrement de l'installation, le gain de temps, la faible consommation d'énergie, le potentiel élevé pour une automatisation complète.

CHAPITRE B : MATERIAUX ETUDIES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE B : MATERIAUX ETUDIES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES 81

I. POUDRES ET MISE EN FORME 85
1. Matériaux étudiés : propriétés, applications 85
a. Alumine – zircone 85
b. Le nickel 86
2. Caractérisation des poudres et des matériaux frittés 87
a. Poudres 87
i. Poudres céramiques : alumine-zircone 87
ii. Poudre métallique : nickel pur 91
b. Matériaux frittés 92
i. Masse volumique géométrique 92
ii. Masse volumique par immersion, méthode d'Archimède 92
iii. Conductivité électrique des matériaux métalliques frittés 93
c. Microstructure des matériaux frittés 94
i. Techniques céramographiques et métallographiques 94
• Matériaux céramiques 94
• Matériaux métalliques 95
ii. Observations microstructurales 96
• Matériaux céramiques 96
• Matériaux métalliques, le nickel 97
iii. Estimation d'une taille moyenne de grains 97
iv. Limite de l'attaque thermique 98
3. Mise en forme des comprimés 98
a. Compaction 98
i. Matériaux céramiques 99
ii. Matériau métallique, le nickel 100
b. Déliantage 101
i. Matériaux céramiques 101
ii. Matériau métallique, le nickel 102
II. TECHNIQUES DE FRITTAGE 103
1. Méthodologie d'étude du frittage 103
2. Chauffage conventionnel : dilatométrie et énergie d'activation 103
a. Dilatométrie 103
b. Energie d'activation apparente pour le frittage 105
i. Méthode de Wang et Raj 105
ii. Méthode de la Master Sintering Curve, MSC 106
3. Equipement micro-ondes 110
a. Vue d'ensemble 110
b. Configurations de chauffage : direct et hybride 111
4. Equipement de frittage par induction 112
5. Mesures de température de surface 112
a. Caméra Infra-Rouge 112
b. Pyromètre bichromatique Infra-Rouge 114
c. Mise en œuvre des moyens de mesures de température 115
i. Caméra IR 115
• Utilisation pour le chauffage micro-ondes direct : mesure de l'émissivité apparente 115
• Complications liées à la caméra 116
ii. Pyromètre bichromatique IR 117
• Mesure du rapport des émissivités 117
• Perte de la mesure (pyromètre bichromatique IR) 120
d. Conclusion pratique pour les mesures de température de surface 122

I. Poudres et mise en forme

1. Matériaux étudiés : propriétés, applications

a. *Alumine – zircone*

L'alumine ***α***, ou corindon, est la forme thermodynamiquement stable de l'oxyde d'aluminium de formule chimique Al_2O_3 (Tableau B.I.1). L'alumine *α* cristallise dans le système rhomboédrique et est un composé très dur. A température ambiante, l'alumine est insoluble dans tous les composés chimiques courants et peu conductrice d'électricité.

Tableau B.I.1 : Principales propriétés physiques de l'alumine α.

Masse molaire atomique ($g.mol^{-1}$)	Masse volumique ρ_{th} ($g.cm^{-3}$)	Température de fusion (°C)	Coefficient de dilatation thermique linéique *α à 25°C* (K^{-1})
102	3,97	2054	$7,1.10^{-6}$

L'alumine présente plusieurs propriétés remarquables :

- Bonne tenue mécanique aux températures élevées,
- Bonne conductivité thermique,
- Grande résistivité électrique,
- Grande dureté
- Bonne résistance à l'usure,
- Inertie chimique.

De par ces propriétés, l'alumine *α* est utilisée dans la conception de prothèses de hanche (résistance à l'usure et inertie chimique), d'isolateurs électriques, de supports d'éléments chauffants, de composants mécaniques et de bagues d'étanchéité.

La zircone est le nom commun donné au dioxyde de zirconium ou oxyde de zirconium de formule chimique ZrO_2 (Tableau B.I.2). La zircone est un matériau de couleur blanche et d'aspect opaque, qui peut exister sous trois formes cristallographiques : monoclinique, quadratique (ou tétragonale) et cubique. Jusqu'à 1150°C environ, sa structure cristallographique stable est monoclinique tandis qu'elle devient quadratique au-delà et cubique à partir de 2372°C [OND98].

Tableau B.I.2 : Principales propriétés physiques de la zircone.

Masse molaire atomique ($g.mol^{-1}$)	Masse volumique ρ_{th} ($g.cm^{-3}$)	Température de fusion (°C)	Coefficient de dilatation thermique linéique *α* (K^{-1})
126	5,827 (m) * 6,10 (q) # 6,09 (c) #	2660 – 2710 §	7,5.10-6 (m) # 10.10-6 (q) # 13.10-6 (c) #

*[HAU05], #[MOU08], §[OND98].

Une pièce de zircone est généralement obtenue par frittage d'une poudre entre 1300 et 1500°C. Au cours du refroidissement après frittage, la transformation quadratique→ monoclinique s'accompagne d'une variation de volume du matériau ($\Delta V/V = +4\%$) préjudiciable ; en effet, cette augmentation de volume génère de fortes contraintes internes pouvant entrainer la fissuration de la

pièce. Afin de conserver à température ambiante, au moins partiellement les phases stables à haute température au détriment de la phase monoclinique, la zircone doit être dopée, le plus fréquemment avec les oxydes MgO, CaO ou Y_2O_3 en solution solide : on parle alors de zircone (partiellement) stabilisée.

La zircone à 3%mol. Y_2O_3 étudiée, dite TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal), présente une matrice quadratique partiellement stabilisée. La zircone TZP présente une propriété physique particulièrement intéressante, appelée renforcement par transformation de phase, qui est liée à la différence de volume entre les phases monoclinique et quadratique (transformation quadratique → monoclinique : $\Delta V/V = + 4\%$). L'apport d'énergie en tête de fissure est suffisant pour engendrer la transformation de la phase quadratique en phase monoclinique, plus stable et plus volumineuse. L'énergie de propagation de la fissure est absorbée et la fissuration est fortement ralentie ou même stoppée par l'augmentation de volume des grains de zircone en tête de fissure. Ceci explique la très bonne ténacité de la zircone 3Y-TZP. [HAU05]

Les principales spécificités de la zircone yttriée sont :

- Une très faible conductivité thermique,
- Un point de fusion élevé,
- Une inertie chimique vis-à-vis des principaux acides et bases,
- Une bonne dureté,
- Une excellente résistance à l'abrasion mécanique,
- Une ténacité exceptionnelle pour une céramique,
- Une bonne biocompatibilité.

Toutes ces propriétés font de la zircone un matériau incontournable pour des applications telles que les barrières thermiques, les parois de fours, les prothèses dentaires et autres biomatériaux.

Les composites alumine-zircone font partis des candidats prometteurs pour les applications biomatériaux comme les implants [KIM06 – LI12]. Un bon ajustement de la proportion de ces deux composants permet d'obtenir un haut niveau de propriétés mécaniques, ténacité et dureté. L'alumine pure présente une haute dureté et de bonnes propriétés mécaniques (notamment résistance à l'usure) mais une mauvaise ténacité alors que la zircone yttriée Y-TZP offre de bonnes propriétés mécaniques, une haute ténacité mais une dureté plus faible. [KIM06 – LI12]

b. Le nickel

[ERA96]

Le nickel est un corps simple qui occupe le numéro 28 dans la classification périodique de Mendeleïev. Il fait partie du groupe VIII de cette classification, correspondant aux métaux de transition, avec le fer et le cobalt. Le nickel pur est un métal gris-blanc, brillant, dur, malléable, ductile et magnétique jusqu'à 358°C environ et présente une structure cubique face centrée (Tableau B.I.3).

Tableau B.I.3 : Principales propriétés physiques du nickel

Masse molaire atomique ($g.mol^{-1}$)	Masse volumique ρ_{th} ($g.cm^{-3}$)	Température de fusion (°C)	Température de Curie (°C)	Coefficient de dilatation thermique linéique α entre 0 et 300°C (K^{-1})
58,69	8,9	1454	358	$12,8.10^{-6}$

Le nickel est l'un des principaux métaux de base de l'industrie sidérurgique. Il présente de nombreux avantages lui valant d'être utilisé comme métal d'addition dans de très nombreux alliages,

et notamment dans les aciers inoxydables. En effet, le nickel améliore les propriétés de nombreux alliages ferreux :

- amélioration de la résistance à la corrosion chimique à froid et à chaud : aciers inoxydables austénitiques et aciers réfractaires ;
- amélioration de la ténacité et de la trempabilité : aciers de construction, aciers à outils pour travail à chaud au Ni-Cr-Mo ;
- développement d'aciers à durcissement structural et à hautes caractéristiques mécaniques ;
- amélioration de la ténacité, de la résistance à l'usure ou aux chocs des fontes.

La métallurgie non-ferreuse constitue également un autre secteur important d'application du nickel ; les superalliages base nickel sont utilisés dans de nombreux secteurs comme l'aéronautique (aubes de réacteurs), la production d'énergie (aubes de turbines à gaz), l'industrie spatiale (moteurs de fusée) et l'industrie nucléaire (générateurs de vapeur). Le nickel entre par ailleurs dans la composition des alliages à mémoire de forme avec le titane et dans de nombreux autres alliages comme dans les alliages nickel-chrome, nickel-aluminium, les cupronickels, les bronzes et laitons au nickel, dans lesquels le nickel améliore la résistance à la corrosion.

Les traitements de surface au nickel sont également très répandus pour protéger de la corrosion, pour la décoration ou encore l'amélioration des propriétés électriques.

Enfin, l'utilisation du nickel pur en métallurgie des poudres permet d'obtenir, respectivement par frittage à chaud ou laminage à froid, des pièces mécaniques frittées et des produits laminés : filtres à taille de pores calibrée, électrodes poreuses pour les piles à combustibles, électrodes des batteries rechargeables Ni-Cd et Ni-hydrures métalliques.

2. Caractérisation des poudres et des matériaux frittés

a. Poudres

i. Poudres céramiques : alumine-zircone

Les cinq poudres céramiques étudiées sont des poudres commerciales fournies par la société Baikowski Chimie (France). Les compositions étudiées incluent : de l'alumine α pure non-dopée, de la zircone yttriée pure partiellement stabilisée par 3%mol. d'oxyde d'yttrium et trois mélanges d'alumine-zircone contenant 3, 10 et 40%vol. Y-ZrO_2 obtenus par mélange des deux poudres pures ultrafines.

Le Tableau B.I.4 permet de résumer les caractéristiques physico-chimiques des poudres étudiées. La surface spécifique des poudres a été mesurée en utilisant la méthode BET. Le diamètre équivalent BET $Ø_{BET}$ (Equation B.II.1) est le diamètre de sphères monodisperses qui auraient la même surface spécifique S_{BET}. C'est un indicateur de la taille des particules primaires (cristallites).

$$Ø_{BET} = \frac{6}{\rho_M \times S_{BET}} \qquad \textbf{B.I.1}$$

avec ρ_M, la densité du matériau massif (100% dense) de même composition.

La poudre d'alumine α pure est formée de granules sphéroïdaux assez irréguliers dont la taille varie de 30 à 80 µm (Figure B.I.1). Ces granules, contenant plusieurs millions de particules primaires, sont obtenus par atomisation-séchage d'une suspension. La taille des particules primaires mesurables sur les images MEB est peu différente de celle obtenue à partir de la surface spécifique BET ($Ø_{BET}$). L'observation au MET (Figure B.I.1(c)) de cette poudre d'alumine révèle la présence de traces d'alumine γ résiduelle dont la taille de grains est de l'ordre de 10 à 15 nm.

Tableau B.I.4 : Caractéristiques physico-chimiques des poudres étudiées

	Alumine α, BMA15 (0%vol. Y-ZrO_2)	3%vol. Y-ZrO_2	10%vol. Y-ZrO_2	40%vol. Y-ZrO_2	Zircone yttriée, BZ-3Y (100%vol. Y-ZrO_2)
Surface spécifique S_{BET} (m²/g) (mesure BET)	13,3 (± 2)	-	16.5 (± 2)	21 (± 2)	32 (± 2)
Densité théorique ρ_M (g/cm³) (données fournisseur)	3,95	4,01	4,16	4,81	6,09
Diamètre équivalent $Ø_{BET}$ (nm)	110 (± 20)	-	-	-	31 (± 2)
Taille des granules (µm) (mesure MEB)	30 - 80	50	50	55	30

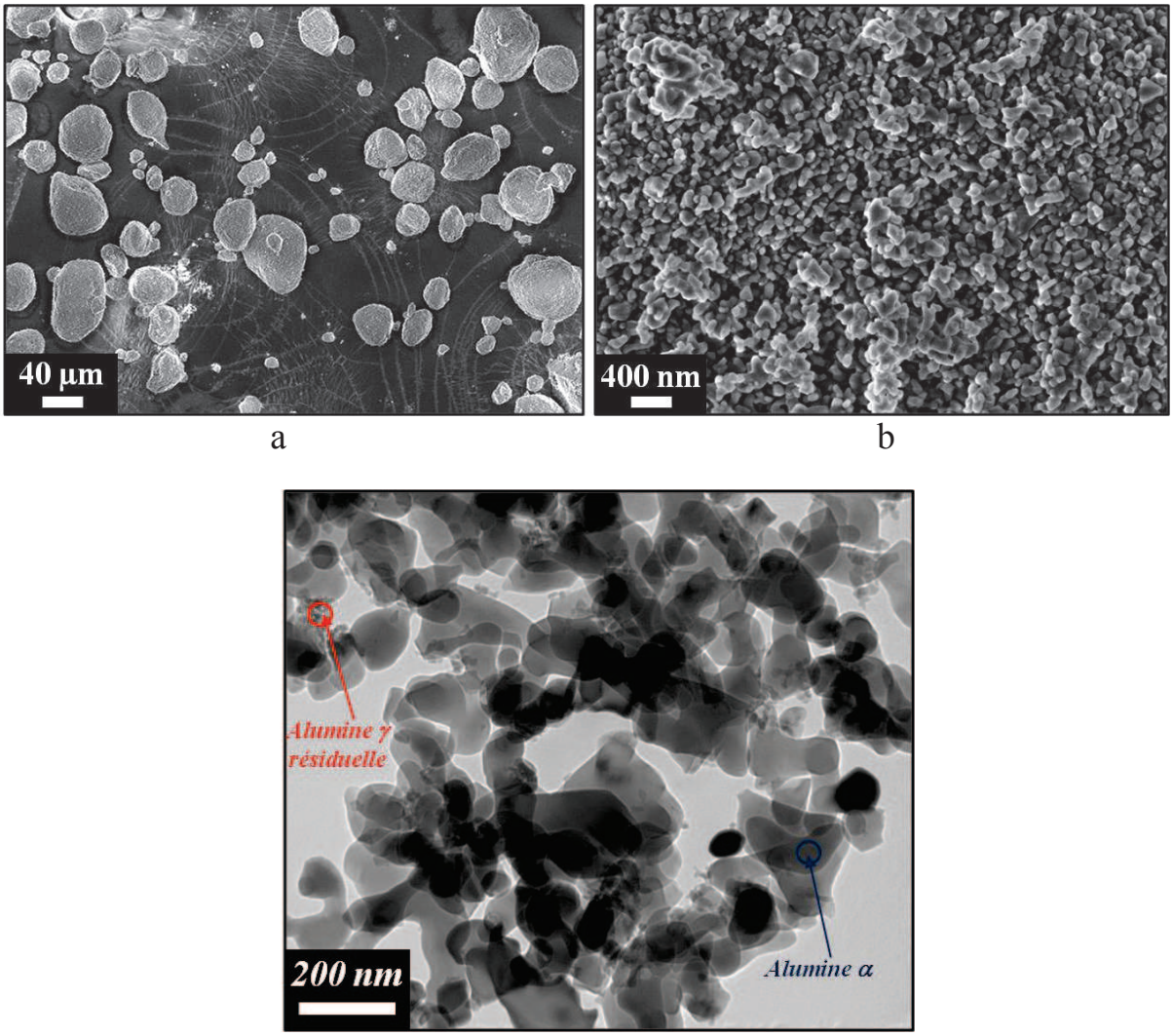


Figure B.I.1 : Poudre d'alumine α pure (BMA15 - lot n°14406 – Baikowski) observée au MEB (a,b) et au MET (c).

La poudre de zircone, partiellement stabilisée par 3%mol. d'oxyde d'yttrium (Y_20_3), est constituée de granules de forme irrégulière (donuts, galets…) dont la taille moyenne est comprise entre 20 et 60 µm (Figure B.I.2). Ces granules également obtenus par atomisation séchage d'une suspension contiennent des millions de particules élémentaires, dont la taille est de l'ordre de 30 nm.

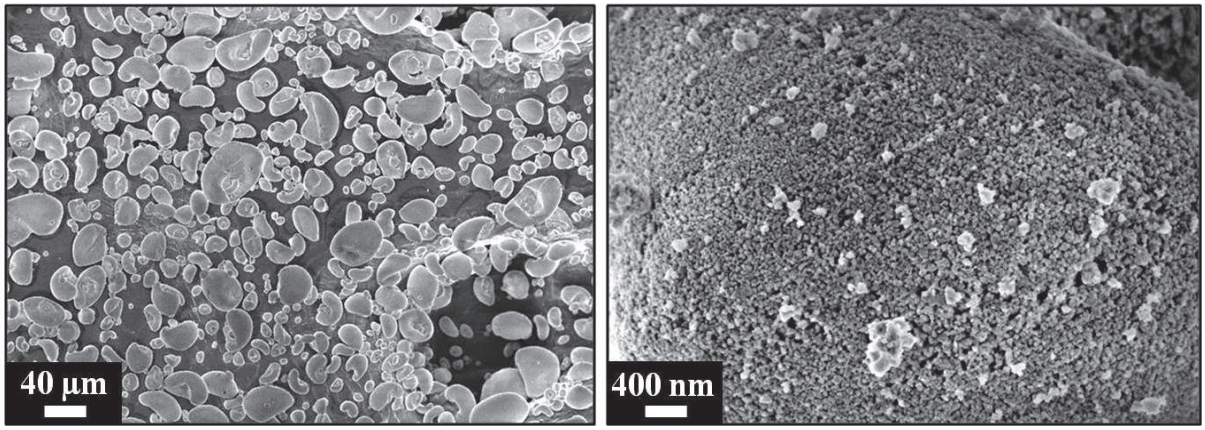


Figure B.I.2 : Poudre de zircone yttriée à 3%mol. Y_2O_3 (BZ-3Y - lot n°16129 – Baikowski Fr.).

Les trois mélanges de poudres alumine et zircone, élaborés par la Société Baikowski à partir des poudres pures ultrafines (BMA15 et BZ-3Y) se présentent sous forme de granules sphériques dont le diamètre est compris entre 20 et 100 µm (Figure B.I.3, Figure B.I.4, Figure B.I.5). Le diamètre moyen des particules élémentaires contenues dans les agrégats correspond à celui des particules élémentaires d'alumine de la poudre BMA15 et de zircone de la poudre BZ-3Y utilisées pour faire les mélanges. Les images MEB de ces poudres (en électrons rétrodiffusés) mettent en évidence la teneur différente en zircone (phase claire) des mélanges ainsi que la dispersion uniforme de la zircone dans l'alumine. Les images MET, réalisées sur la poudre avec une teneur en zircone de 40%vol., mettent en évidence l'aspect différent des particules élémentaires d'alumine et de zircone.

La Figure B.I.6 présente les diffractogrammes indexés obtenus pour chacune des cinq poudres étudiées après analyse par diffraction des rayons X dans les mêmes conditions (CMTC - Grenoble INP).

L'analyse du diffractogramme de la poudre d'alumine pure révèle la présence d'une seule structure cristallographique, la phase rhomboédrique, correspondant à l'alumine α. L'alumine γ résiduelle mise en évidence par MET n'apparait pas sur ce diffractogramme ; on peut supposer qu'elle n'est pas présente en suffisamment grande quantité pour que les pics caractéristiques de cette alumine γ apparaissent.

L'analyse du diffractogramme de la poudre de zircone pure met en évidence la présence de deux structures cristallographiques, une phase tétragonale et une phase monoclinique. Cette étude confirme que la zircone utilisée, dopée avec 3%mol. Y_2O_3, conserve partiellement à température ambiante la phase tétragonale (appelée aussi quadratique) stable à haute température, au détriment de la phase monoclinique. On peut donc bien parler de zircone partiellement stabilisée (cf. Partie B.I.1).

L'analyse des diffractogrammes obtenus pour chacun des composites alumine-zircone met bien en évidence la présence des pics caractéristiques de la zircone yttriée lors de l'ajout de zircone dans l'alumine (3, 10 et 40%vol. Y-ZrO_2). Comme on pouvait s'y attendre, l'intensité des pics caractéristiques de la zircone augmente avec la teneur en zircone dans l'alumine tandis que celle des pics caractéristiques de l'alumine diminue ; ceci confirme la teneur en zircone différente d'une poudre composite à l'autre.

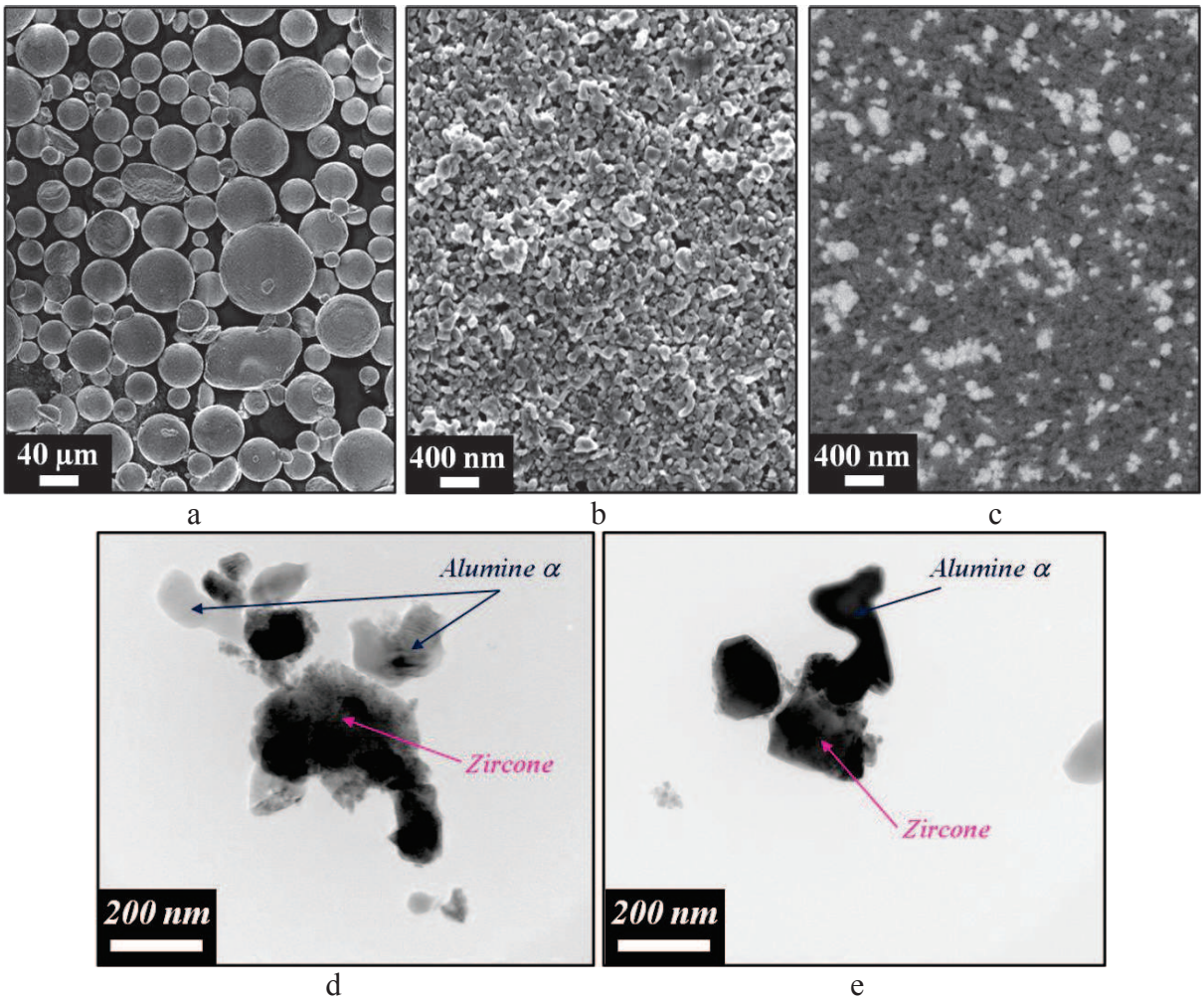


Figure B.I.3 : Mélange alumine-zircone à 40%vol. Y-ZrO_2 (lot n°19807 – Baikowski Fr.) : images MEB des granules (a) et de leur surface (b : électrons secondaires et c : électrons rétrodiffusés), observation des particules au MET (d,e).

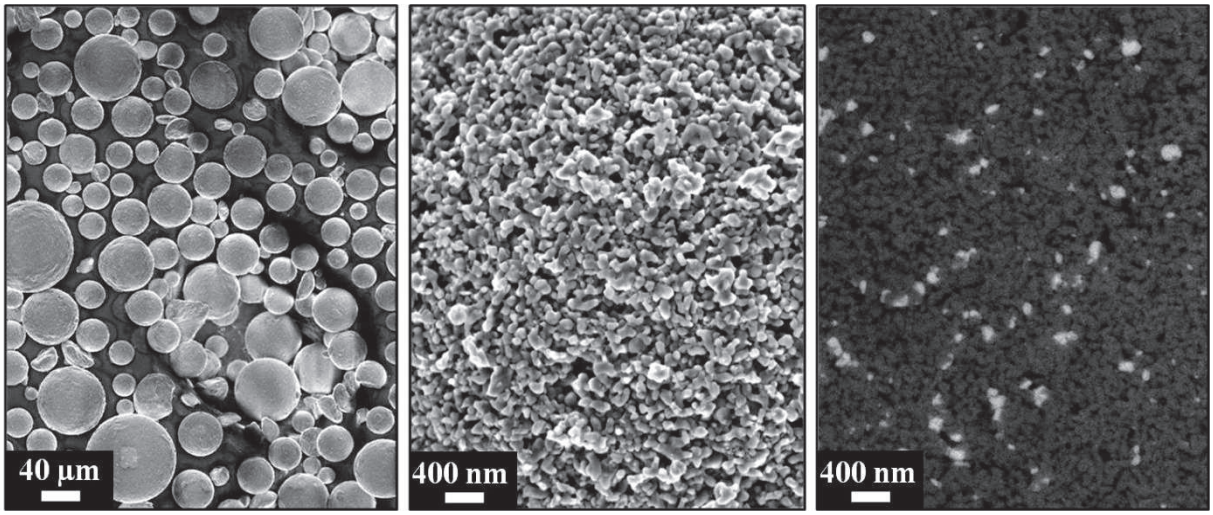


Figure B.I.4 : Mélange alumine-zircone à 10%vol. Y-ZrO_2 (lot n°19808 – Baikowski Fr.) : images MEB des granules (a) et de leur surface (b : électrons secondaires, c : électrons rétrodiffusés)

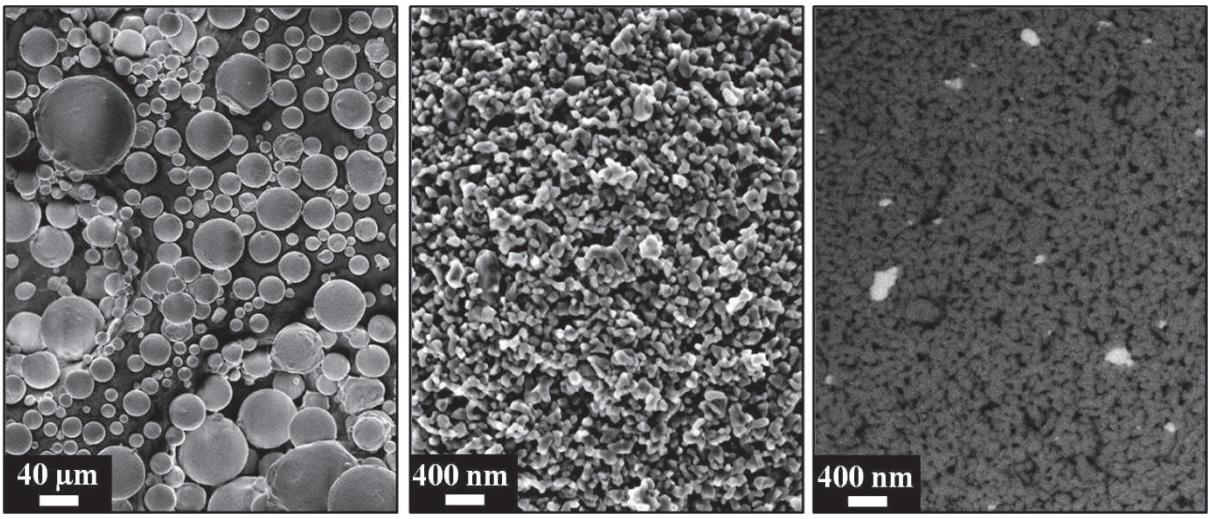


Figure B.I.5 : Mélange alumine-zircone à 3%vol. Y-ZrO_2 (lot n°20325-W – Baikowski Fr.) : images MEB des granules (a) et de leur surface (b : électrons secondaires, c : électrons rétrodiffusés)

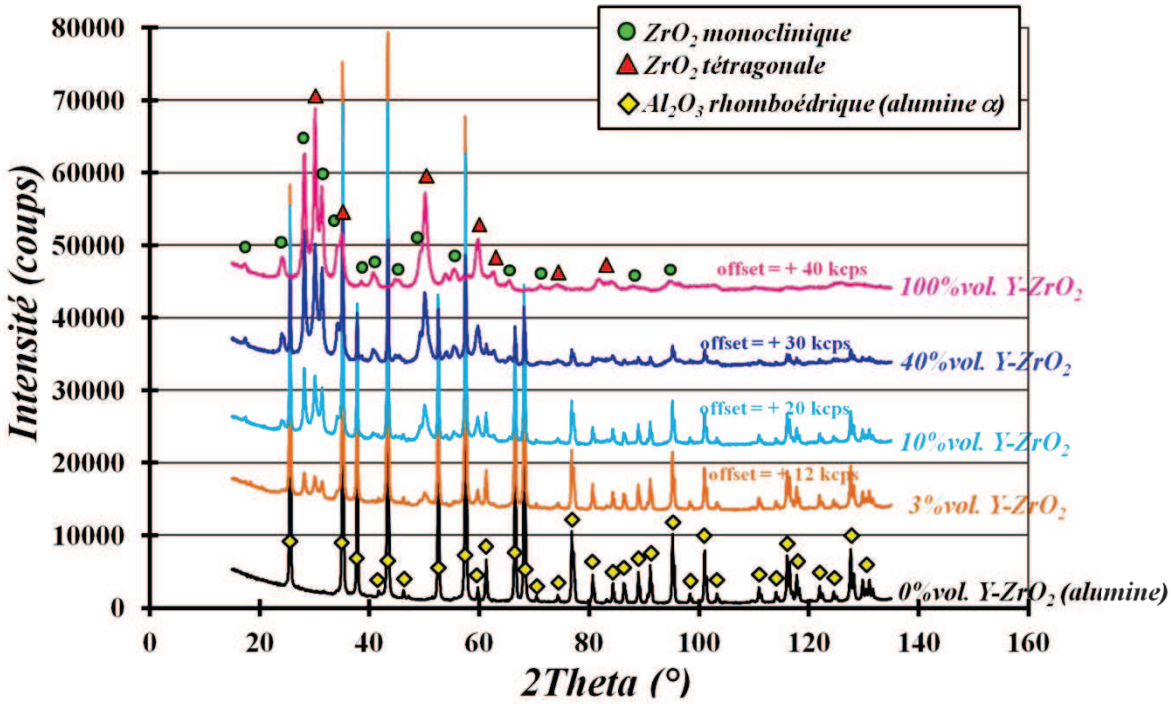


Figure B.I.6 : Diffractogrammes de chacune des poudres mises en œuvre obtenus par diffraction des rayons X.

Chacune de ces poudres contient par ailleurs des agents organiques ajoutés lors de la granulation pour faciliter la déformation des granules pendant le pressage (plastifiants) et pour offrir une bonne tenue de la pièce crue (liants) qu'il faudra éliminer par la suite avant frittage (cf. Partie B.I.3).

ii. Poudre métallique : nickel pur

La poudre de nickel est une poudre commerciale d'Eurotungstene Poudres, de dénomination « Inco-type 110 PM nickel powder ». Cette poudre obtenue par voie carbonyle est constituée d'un enchevêtrement d'agrégats, très poreux et sans forme caractéristique, de particules préfrittées, plutôt

arrondies et de taille inférieure à 2 µm, comme l'illustrent les micrographies présentées sur la Figure B.I.7.

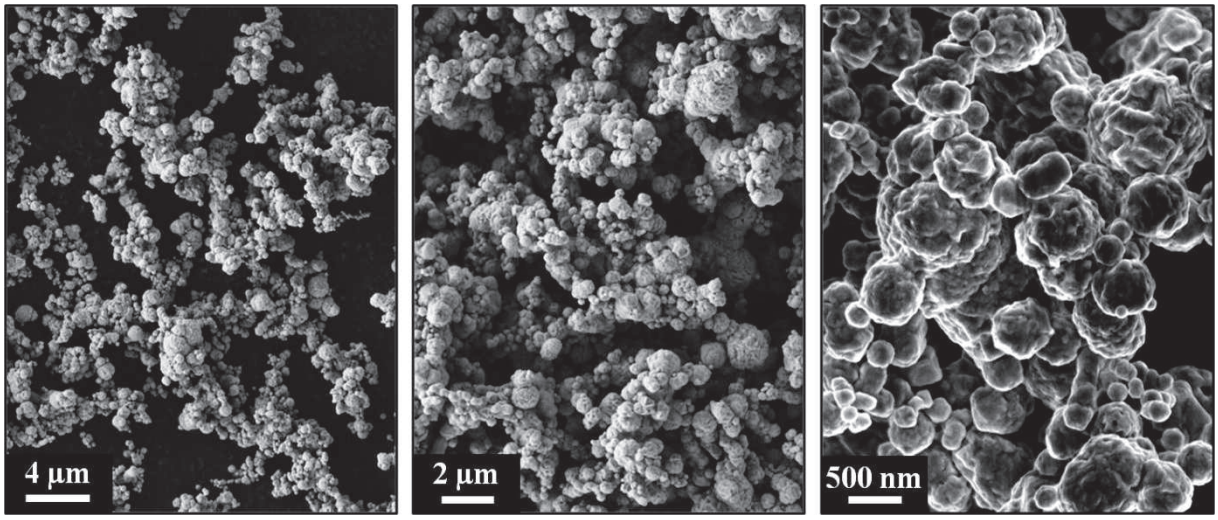


Figure B.I.7 : Micrographies de la poudre commerciale de nickel (EuroTungstene Poudres) à différents grandissements.

La surface spécifique de la poudre, mesurée en utilisant la méthode BET, est de 0,89 m²/g. Le diamètre équivalent BET $Ø_{BET}$ des particules primaires, estimé à partir de la surface spécifique S_{BET} de la poudre en utilisant l'équation B.I.1, est de l'ordre de 760 nm.

La poudre de nickel, comme les poudres céramiques, contient des agents organiques ajoutés lors de la granulation qu'il faudra éliminer avant l'opération de frittage, notamment pour le frittage par induction comme nous le verrons par la suite.

b. Matériaux frittés

i. Masse volumique géométrique

La masse volumique ρ (g/cm^3) de pièces ou d'échantillons de forme simple peut être déterminée à partir de leur masse m de leur hauteur h et de leur diamètre $Ø$:

$$\rho = \frac{4 \times m}{\pi \times Ø^2 \times h} \qquad \textbf{B.I.2}$$

Cette méthode « géométrique » simple permet de déterminer rapidement la masse volumique d'échantillons de forme régulière. Toutefois, les surfaces ou les angles des pièces présentent souvent des irrégularités ce qui peut conduire à des erreurs importantes sur l'estimation du volume et donc sur celle de la masse volumique. Pour les échantillons frittés, on préfèrera donc la détermination de la masse volumique par immersion (méthode d'Archimède). Les échantillons crus ne pouvant être immergés, on utilisera la méthode géométrique pour estimer leur masse volumique, malgré les incertitudes induites par la méthode.

ii. Masse volumique par immersion, méthode d'Archimède

La détermination de la masse volumique par immersion repose sur le principe d'Archimède. La masse volumique du matériau est déterminée à partir de trois pesées successives à la température T :

- la masse m_1 de l'échantillon à l'air libre,

- la masse m_2 de l'échantillon immergé dans un liquide de masse volumique ρ_L à la température de mesure,
- la masse m_3 de l'échantillon imprégné de liquide.

$$\rho = \rho_L \times \frac{m_1}{m_3 - m_2} \qquad \textbf{B.I.3}$$

iii. Conductivité électrique des matériaux métalliques frittés

La profondeur de pénétration du champ électromagnétique lors d'un chauffage par induction est fonction de la conductivité électrique du matériau (cf. Partie A.I.2). Il est donc important de connaitre la valeur de la conductivité pour différents états de densification du matériau étudié afin de pouvoir connaitre l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration du champ dans le matériau.

La conductivité électrique effective d'échantillons métalliques frittés a été mesurée en utilisant la méthode des *4 pointes*. Celle-ci consiste à appliquer, à la surface de l'échantillon, une tête de mesure munie de 4 pointes alignées équidistantes (dans notre cas, la distance de séparation est d = 1 mm) : les deux pointes extrêmes sont reliées à un générateur de courant, les deux pointes intérieures sont reliées à un voltmètre. La mesure de la tension U pour différentes valeurs de l'intensité I du courant permet de calculer une résistance $R = dU/dI$ à partir de laquelle on déduit la conductivité effective du matériau σ_e à la température de mesure [SCH06] :

$$\sigma_e = \frac{1}{\rho_e} = \frac{1}{(2 \times \pi \times d \times R \times k)} \qquad \textbf{B.I.4}$$

où k est un coefficient de correction qui dépend de la géométrie du système. Pour un échantillon de diamètre Ø, si les pointes sont centrées sur la surface plane circulaire, $k = \frac{\ln(2)}{\ln(2) + \ln\left\{\left(\frac{Ø}{d}\right)^2 + 3\right\} - \ln\left\{\left(\frac{Ø}{d}\right)^2 - 3\right\}}$

On utilise souvent la conductivité relative σ_r, qui est le rapport de la conductivité effective du matériau poreux σ_{poreux} à la conductivité du matériau massif σ_{massif} correspondant :

$$\sigma_r = \frac{\sigma_{poreux}}{\sigma_{massif}} \qquad \textbf{B.I.5}$$

Ce rapport, qui traduit l'effet de la porosité et de l'organisation géométrique des pores, peut être considéré, pour une microstructure donnée, comme indépendant de la température. La mesure de σ_r sur un matériau refroidi à l'ambiante peut donc être utilisée pour évaluer la conductivité effective du matériau poreux σ_{poreux} à une autre température et pour une densité donnée, si on connaît l'évolution de la conductivité du matériau massif.

$$\sigma_{poreux}(T) = \sigma_r(densité) \times \sigma_{massif}(T) \qquad \textbf{B.I.6}$$

Ce calcul de la conductivité effective σ_e du matériau, à différentes températures T et pour différents états de densification, nous permettra ainsi d'évaluer la profondeur de pénétration du champ dans le matériau en fonction de la densité du matériau, de la température et de la fréquence de travail.

c. *Microstructure des matériaux frittés*

i. *Techniques céramographiques et métallographiques*

Après mesure des échantillons (masse, hauteur, diamètre) et détermination de leur densité par la méthode Archimède, les matériaux frittés sont préparés pour observer leur microstructure (« céramographie » et « métallographie »). Les techniques mises en œuvre dépendent non seulement de la nature du matériau et de ses propriétés mécaniques (composition, dureté, ductilité/friabilité) mais aussi des dimensions de la pièce. Dans notre cas, les échantillons ont une forme cylindrique et un volume compris entre 0,4 et 2 cm^3.

- *Matériaux céramiques*

~ *Découpe et polissage*

La première étape consiste en un tronçonnage longitudinal du cylindre en deux moitiés selon son axe de révolution ou de symétrie. Les céramiques étudiées (alumine et composites alumine-zircone) étant des matériaux très durs (Hv > 800), on utilise une meule constituée d'un abrasif (grains de diamant) et d'un liant (métallique) montés sur une âme métallique (acier ou cuivre). L'épaisseur des meules est de l'ordre de 0,4 mm.

La surface découpée est ensuite prépolie (prépolissage plan) afin d'obtenir une surface plane et similaire pour tous les échantillons, malgré leur état initial et les traitements subis auparavant. Le prépolissage fin permet de faire disparaitre les dommages et les déformations de la surface induits par le tronçonnage en introduisant un degré de déformation faible. Le prépolissage a été effectué sur des papiers abrasifs (120 à 1200) contenant des grains de carbure de silicium (SiC) assez grossiers puis de plus en plus fins (125 à 14 µm environ). Le prépolissage sur les papiers SiC se fait sous eau afin de limiter l'échauffement de la surface du matériau poli et d'évacuer la matière arrachée. Le temps de polissage sur chaque papier est de 8 min (rotation de 90° au bout de 4 min). Avant chaque changement de papier, la surface du matériau polie est rincée à l'eau puis nettoyée à l'éthanol dans une cuve à ultrasons pendant 3 min (à deux fréquences différentes : 35 kHz, pour les salissures coriaces et 130 kHz, pour un nettoyage fin et minutieux). L'état de surface est contrôlé au microscope optique afin de s'assurer de la régularité des rayures et de l'homogénéité du polissage.

Le polissage de finition est effectué sur des draps de polissage adaptés à la nature du matériau (non-tissés : 9, 6, 3 et 1 µm et flockés : ¼ µm) imprégnés d'abrasif (suspensions diamantées) allant de 9 à ¼ µm. Le temps de polissage est de 6 min, excepté pour la suspension à 0,25 µm (30 sec), avec une pression faible de la surface sur le drap. Comme précédemment, la surface est soigneusement rincée à l'eau et nettoyée à l'éthanol dans une cuve à ultrasons après chaque drap.

~ *Révélation de la microstructure*

Selon la nature et la composition du matériau poli, il existe différents procédés pour révéler sa microstructure : les attaques chimiques (réactifs à base d'acides, d'oxydants ou de bases) et les attaques thermiques (traitements en température). Une attaque permet de révéler des éléments particuliers de la microstructure : porosité, fissures, inclusions, joints de grains. Dans le cas de

l'alumine et des composites alumine-zircone, l'objectif des attaques est de révéler les joints de grains afin d'évaluer la taille des grains.

Pour l'alumine et la zircone, différentes attaques chimiques sont rapportées dans la littérature [PET99] : immersion jusqu'à 3 min à 250°C dans l'acide phosphorique (85%) (Al_2O_3 et ZrO_2), immersion entre 1 et 5 min dans un mélange (1/1) eau distillée-acide sulfurique (95-97%) porté à ébullition (ZrO_2) ou encore immersion entre 2 s et 6 min dans de l'acide fluorhydrique (40%) (ZrO_2). En raison de la dangerosité de ces attaques chimiques, des attaques thermiques sous air ont été privilégiées. Selon la littérature [PET99], que ce soit pour l'alumine ou la zircone pure, l'attaque thermique est réalisée dans un four classique sous air à des températures comprises entre 1300 et 1400°C pour des temps allant de quelques minutes à une heure. L'attaque thermique consiste à introduire les échantillons dans le four à la température de traitement souhaitée et à les déplacer dans une zone froide à la fin du traitement.

Dans cette étude, les températures de frittage étant très variables (1275 à 1550°C), la température des attaques a été adaptée pour chaque échantillon et choisie inférieure de 70°C à la température maximale de frittage. La durée des attaques a été fixée à 5 min, pour que tous les échantillons soient comparables.

- *Matériaux métalliques*

~ *Découpe et polissage*

Les échantillons de nickel ont subi un tronçonnage longitudinal du cylindre en deux moitiés selon son axe de révolution. Le nickel étant un matériau assez ductile, on utilise une meule ultrafine de type A (épaisseur : 0,3 mm, A : corindon = Al_2O_3-α), appelée également disque résinoïde, constituée d'un mélange complexe d'abrasifs, de résines (liants) et d'adjuvants associé à plusieurs toiles de fibres de verre (armature de renforcement).

Pour les matériaux qui conservent une porosité ouverte significative, une des moitiés de l'échantillon (face vers le haut) est ensuite imprégnée sous vide par de la résine d'enrobage à froid (temps de séchage : 12 h, faible retrait au séchage) afin de limiter par la suite le remplissage des éventuels pores par des résidus de polissage.

Le prépolissage de la surface découpée a été réalisé sur des papiers abrasifs de SiC dont le maillage varie entre 120 (pour enlever la résine superflue) et 2400. Le temps de polissage sur chaque papier varie de quelques secondes à 4 min. Comme précédemment, avant chaque changement de papier abrasif, la surface du matériau est rincée à l'eau et nettoyée à l'éthanol dans une cuve à ultrasons pendant 3 min aux deux fréquences.

Le polissage de finition s'effectue sur des draps de polissage adaptés au matériau (tissé blanc : 6 et 3 µm et flockés : 1 et ¼ µm) imprégnés d'abrasifs (suspensions diamantées) allant de 6 à ¼ µm. Le temps de polissage est de 5 min, excepté pour la suspension à ¼ µm (30 sec), avec une pression faible de la surface sur le drap. Comme précédemment, la surface est soigneusement rincée à l'eau et nettoyée à l'éthanol dans une cuve à ultrasons après chaque drap.

~ *Révélation de la microstructure*

Comme on l'a vu ci-dessus, selon la nature et la composition du matériau poli, il existe différents procédés pour révéler sa microstructure. Dans le cas de l'étude du nickel, l'objectif est également de révéler les joints de grains afin d'évaluer leur taille moyenne.

Pour le nickel, la littérature rapporte de nombreuses attaques chimiques assez faciles à mettre en œuvre, comme l'attaque au réactif de Marble utilisée pour révéler les joints de grains. Le réactif de Marble est un mélange (1/1) eau distillée/acide chlorhydrique (32%) avec du sulfate de cuivre $CuSO_4$ (10 g dans 100 mL de mélange). Toutefois, l'attaque chimique présente l'inconvénient d'attaquer excessivement le nickel, ce qui crée un excédent de porosité apparente sur les images (artefact).

La révélation de la microstructure a donc été réalisée sans attaque chimique, par un polissage à la silice colloïdale sur un drap non-tissé utilisé pour la super-finition. Cette étape permet de révéler la microstructure en présentant l'avantage de ne pas former de trous supplémentaires dans le matériau. L'orientation des grains pourra ainsi être détectée au MEB-FEG, en utilisant des conditions particulières, permettant ainsi d'observer les joints de grains et donc de déterminer une taille moyenne de grains. La difficulté de cette technique réside dans le nettoyage de la surface polie après polissage à la silice colloïdale ; la surface doit être totalement exempte de silice pour permettre une observation au MEB-FEG par la suite. Le nettoyage de la surface se fait en plusieurs étapes : rinçage à l'eau avec passage de la main sur la surface, polissage très doux à l'eau sur un drap non-tissé, rinçage à l'eau à nouveau puis passage aux ultrasons (l'échantillon ne doit pas être séché entre le polissage à la silice colloïdale et le nettoyage, sinon la silice cristallise et devient quasi impossible à éliminer).

ii. Observations microstructurales

L'objectif de ces observations est d'évaluer et comparer l'évolution de la microstructure des matériaux au cours d'un frittage conventionnel et par micro-ondes ou induction. La microstructure est observée dans différentes régions de l'échantillon pour évaluer l'homogénéité de la microstructure. Celle-ci est également étudiée pour différentes conditions de frittage (vitesses de chauffage, température, palier en température) afin d'étudier et comparer les évolutions microstructurales en fonction des paramètres de frittage. Etant donné la taille des éléments observés (taille de grains de l'ordre de 200 nm à 3 µm pour les céramiques) et les conditions particulières nécessaires pour détecter les grains par leur contraste d'orientation (observation de l'extrême surface, cas du nickel), nous utilisons un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG ZEISS Ultra 55 à cathode Schottky, CMTC-Grenoble INP).

- *Matériaux céramiques*

Pour l'observation des échantillons céramiques non-conducteurs (alumine et alumine-zircone), un dépôt conducteur doit être effectué sur la surface observée pour évacuer les électrons du faisceau incident et éviter ainsi les effets de charge. Ce dépôt doit être nanométrique pour ne pas être visible sur les micrographies effectuées par la suite ; le dépôt choisi est une couche de platine de 10 nm suffisamment conductrice pour notre application et assez fine pour ne pas être détectée. Pour permettre l'évacuation des charges vers le support métallique (plot d'analyse MEB), des ponts de connexion sont effectués entre la surface analysée recouverte du dépôt Pt et le support avec de la laque d'argent, permettant également de coller l'échantillon sur ce support.

Les conditions d'observations au MEB-FEG ont été fixées à une tension de 7 kV associée à un fort courant et à une ouverture du diaphragme de la colonne de 60 µm, pour une distance de travail entre 5,5 et 6 mm en utilisant le détecteur d'électrons secondaires « in lens » (c'est-à-dire situé à l'intérieur de la lentille du microscope).

- *Matériaux métalliques, le nickel*

Les échantillons de nickel étant enrobés dans de la résine non-conductrice, il est nécessaire d'effectuer quelques étapes de préparation avant de réaliser les observations au MEB-FEG.

Il faut tout d'abord abraser l'enrobage sous l'échantillon pour que ce dernier soit directement en contact avec le support métallique sur lequel il sera collé (il est préférable de faire cette étape avant le polissage de finition). Il est ensuite nécessaire de recouvrir totalement la surface de la résine par de la laque d'argent ; ceci permet de coller l'échantillon sur le support, d'éviter le dégazage de la résine dans le MEB et également de créer un pont conducteur entre la surface de l'échantillon à analyser et le support (en plus du contact direct qui n'est pas suffisant pour éviter les effets de charge). Enfin, afin de faire le lien entre la laque d'argent et la surface analysée, un dépôt de platine de 10 nm est également effectué, permettant ainsi d'éviter tous les phénomènes de charge, qui seraient observés sans cette préparation.

Les conditions d'observation au MEB-FEG sont particulières car on utilise une information provenant de l'extrême surface de l'échantillon pour détecter les grains : tension de 5 kV associée à un fort courant et à une ouverture du diaphragme de la colonne de 60 µm, distance de travail comprise entre 5 et 6 mm en utilisant le détecteur d'électrons secondaires « in lens ».

iii. Estimation d'une taille moyenne de grains

Quelle que soit la nature du matériau (céramique ou métallique), la taille moyenne de grains a été évaluée dans les différentes régions des échantillons (bas, cœur, haut, bords latéraux) en utilisant la méthode des intercepts. Cette méthode consiste à tracer des segments de droites de longueur totale L sur des micrographies et à compter le nombre N de joints de grains coupés par ces segments (Figure B.I.8). On définit alors une longueur moyenne interceptée (corde moyenne) $\lambda=L/N$ On en déduit un diamètre équivalent moyen des grains d, qui est celui de la sphère de même corde moyenne λ.

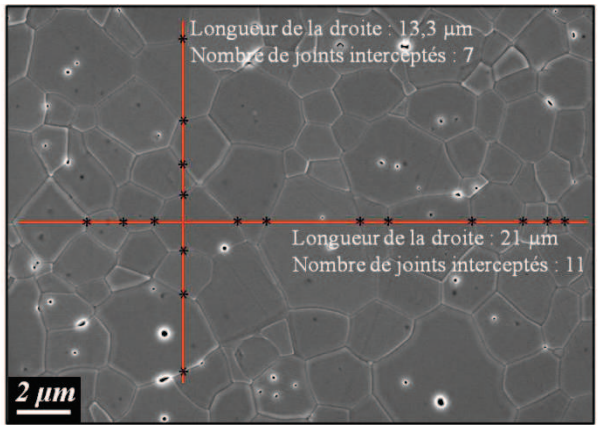


Figure B.I.8 : Illustration de la détermination d'une taille de grains moyenne par la méthode des intercepts.

$$d = 1{,}5 \times \frac{L}{N} \qquad \textbf{B.I.7}$$

Dans un matériau poreux ou multiphasé, dans lequel la fraction volumique de la phase considérée est V_V, on a $\lambda=V_V L/N$ [COS89 – CHA07] et cette relation s'écrit :

$$d = 1{,}5 \times \frac{L}{N} \times V_V \qquad \textbf{B.I.8}$$

iv. Limite de l'attaque thermique

Pour révéler la microstructure des matériaux céramiques, nous avons utilisé des attaques thermiques, plus simples et surtout moins dangereuses à mettre en œuvre que des attaques chimiques. Cependant, la température d'attaque étant proche de la température de frittage des échantillons (70°C en dessous exactement) et les échantillons étant maintenus à cette température pendant 5 min, on peut s'attendre à un grossissement de grains. Les cycles de frittage conventionnel étant caractérisés par des vitesses de chauffage assez lentes (< 10°C/min) et par des paliers à hautes températures pouvant aller jusqu'à 2h, on peut supposer que l'attaque thermique a peu d'influence sur la microstructure. En revanche dans notre cas, la vitesse de chauffage varie entre 25 et 200°C/min (par exemple, à 100°C/min, la durée nécessaire pour passer de 1200 à 1500°C est de seulement 3 min ; gamme de températures dans laquelle la vitesse de densification est la plus élevée), le maintien en température est du même ordre de grandeur (5 min voire nul) et les échantillons ne sont pas toujours parfaitement denses. On peut donc s'attendre à ce que ce traitement thermique, d'une durée parfois supérieure à celle nécessaire pour passer de 1200 à 1500°C et à une température proche de la température de frittage, ait une influence sur la densité et la microstructure.

Certains travaux ont mis en évidence l'effet de l'attaque thermique sur la porosité apparente (et donc la densité locale évaluée par analyse d'images) et la microstructure [CHA09a]. S. Charmond et al. [CHA09a] ont montré que la densité (80,7%) et la taille de grains (80 à 120 nm) d'échantillons frittés par micro-ondes hybride à 25°C/min jusqu'à 1200°C étaient légèrement accrues après une attaque thermique à 1150° pendant 30 min (d = 81,7% et taille = 125 à 140 nm). Afin de limiter au maximum l'effet de l'attaque thermique, la température a été diminuée de sorte qu'elle soit inférieure de 70°C à celle de frittage et le temps de l'attaque a été fixé à 5 min (contre 30 min dans les travaux précédents [CHA09a]). Malgré un léger effet attendu de l'attaque thermique sur la microstructure, on peut supposer que l'estimation de la taille de grains permettra :

- de mettre en évidence des hétérogénéités de microstructure au sein d'un même échantillon ;
- de comparer pour une même température les microstructures des échantillons frittés conventionnellement et par micro-ondes ;
- de tracer une évolution significative de la taille de grains en fonction de la densité.

3. Mise en forme des comprimés

a. Compaction

La mise en forme par compaction permet d'obtenir une pièce avec une géométrie déterminée et des dimensions précises. On distingue deux types de compaction : le pressage en matrice et le pressage isostatique.

Lors de la compaction en matrice, la poudre est comprimée entre deux pistons dans une matrice rigide. Les forces de frottement entre la poudre et les parois de la matrice sont à l'origine de gradients de densité dans la pièce crue. Ces gradients de densité conduisent à des retraits différentiels pendant le frittage et à une déformation non homothétique de la pièce frittée.

Lors du pressage isostatique (ou hydrostatique), la poudre est contenue dans une membrane ou un moule déformable l'isolant du fluide de compression (eau, huile). Le moule est alors plongé dans le fluide qui, mis sous pression à l'aide d'une pompe, exerce des contraintes identiques dans toutes les directions. La compaction isostatique présente l'avantage d'obtenir des pièces avec des densités plus homogènes et une structure plus isotrope que dans le cas de la compaction en matrice rigide.

i. Matériaux céramiques

Pour les matériaux céramiques étudiés, la mise en forme des comprimés a été réalisée par une compaction en matrice à faible pression (50 MPa) suivie d'un pressage isostatique dans des enveloppes en caoutchouc élastique à plus forte pression. Le pressage uniaxial en matrice permet d'obtenir une préforme régulière tout en limitant les gradients de densité en appliquant de faibles pressions, tandis que le pressage isostatique permet d'augmenter la densité du comprimé à cru en appliquant une pression plus élevée mais homogène induisant peu de gradients de densité dans la pièce. L'association des deux techniques de pressage assure une bonne maitrise de la géométrie de la pièce tout en limitant les gradients de densité dans la pièce crue.

Les courbes de compressibilité de chaque poudre, tracées sur la Figure B.I.9, ont été obtenues en compression uniaxiale simple-effet (un seul piston mobile) dans une matrice cylindrique de 8 mm de diamètre. Celles-ci mettent en évidence un comportement similaire en compression des trois mélanges de poudres et de la zircone pure ainsi qu'une meilleure compressibilité de la poudre d'alumine. Les pressions appliquées en pressage uniaxial et en pressage isostatique ont été choisies dans le but d'avoir une densité relative à cru après déliantage de l'ordre de 50-51% quelle que soit la poudre céramique considérée. Le Tableau B.I.5 résume les conditions de mise en forme des différentes poudres céramiques et les dimensions caractéristiques des comprimés à la fin de la procédure de mise en forme. On peut voir que les comprimés présentent des densités relatives voisines de 50% et des dimensions (hauteur et diamètre) comprises entre 7 et 8 mm quelle soit la poudre considérée. La différence entre la densité visée et celle mesurée peut être liée à la technique de pressage différente (uniaxiale pour les courbes et isostatique en pratique). Une géométrie proche pour tous les comprimés est importante afin de comparer par la suite les expériences de frittage, notamment celles réalisées dans le four micro-ondes car on sait que le champ électromagnétique est perturbé de manière différente suivant la taille de la charge.

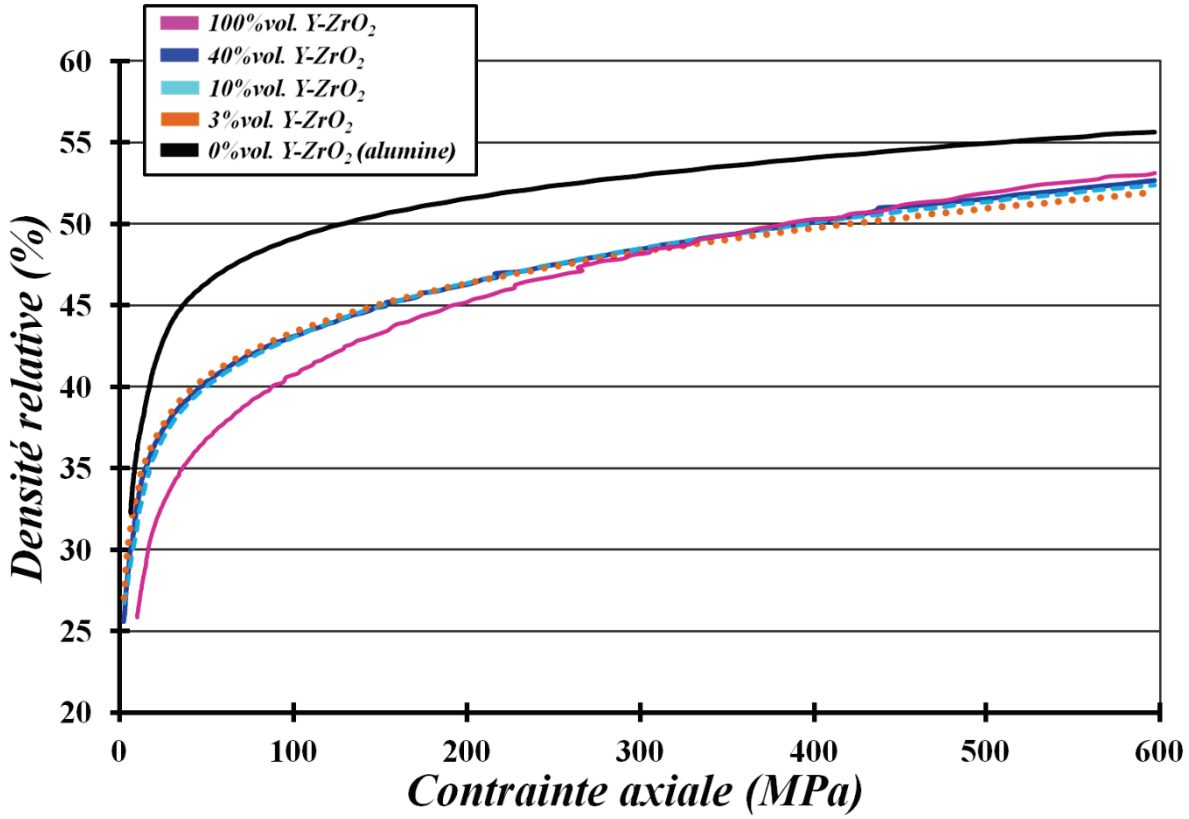


Figure B.I.9 : Compressibilité des poudres céramiques étudiées (compression uniaxiale simple-effet).

Tableau B.I.5 : Conditions de compaction et caractéristiques des comprimés avant frittage pour les poudres céramiques.

Poudre	Diamètre de matrice (mm)	Pression uniaxiale (MPa)	Pression isostatique (MPa)	Densité moyenne après déliantage[1]	Hauteur moyenne (mm)	Diamètre moyen (mm)
0%vol. Y-ZrO_2 (alumine)	8	50	100	51,3	7,44	7,89
3%vol. Y-ZrO_2	8	50	300	51,5	7,37	7,69
10%vol. Y-ZrO_2	8	50	300	50,4	7,12	7,61
40%vol. Y-ZrO_2	8	50	300	50,8	7,20	7,52
100%vol. Y-ZrO_2	8	50	300	50,4	7,5	7,19

ii. Matériau métallique, le nickel

La poudre de nickel a été mise en forme par pressage uniaxial en matrice simple effet uniquement. La pression appliquée a été déduite de la courbe de compressibilité du nickel obtenue en compaction uniaxiale simple-effet dans une matrice cylindrique de diamètre 8 mm (Figure B.I.10). Les conditions de compaction ainsi que les dimensions caractéristiques après mise en forme sont résumées dans le

Tableau B.I.6.

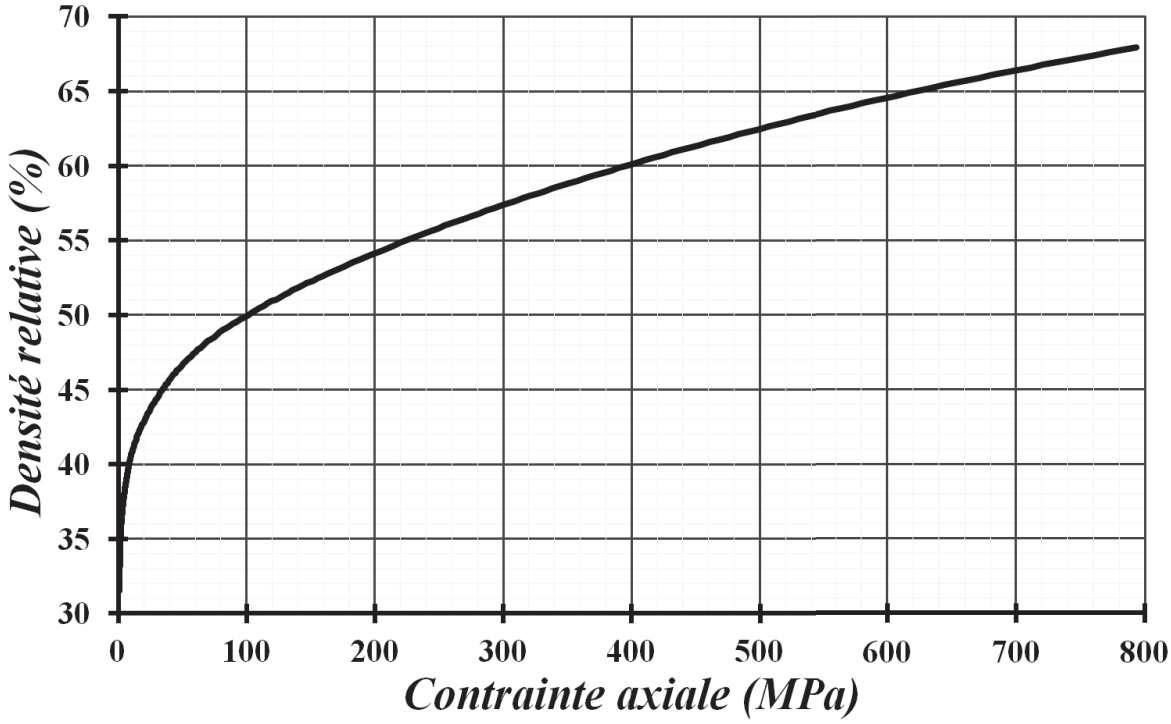


Figure B.I.10 : Compressibilité de la poudre de nickel Inco-type 110 PM (pressage uniaxial simple-effet).

[1] L'étape de déliantage est décrite dans la partie B.I.3.b.

Tableau B.I.6 : Conditions de compaction et des caractéristiques des comprimés avant frittage pour la poudre de nickel.

Poudre de Ni	Diamètre de matrice (mm)	Pression uniaxiale (MPa)	Densité moyenne (%) après déliantage	Hauteur moyenne (mm)	Diamètre haut moyen (mm)	Diamètre bas moyen (mm)
Echantillon Ø8 mm	8	450	59,1	7,93	8,07	8,06
Echantillon Ø16 mm	16	450	59,0	14,8	16,2	16,2

Les densités à cru sont identiques quelle que soit la taille du comprimé. Les comprimés de diamètre 8 mm sont utilisés pour les expériences de frittage conventionnel (dimensions de l'échantillon limitées par la taille de l'équipage du dilatomètre) tandis que ceux de 16 mm sont utilisés pour le frittage par induction (taille adaptée pour limiter l'espace entre l'inducteur et l'échantillon (entrefer) et pour étudier l'effet d'un chauffage par induction sur l'homogénéité d'un échantillon de taille moyenne).

b. Déliantage

L'amélioration de la coulabilité des poudres et de la mise en forme des pièces impose souvent la granulation des particules primaires à l'aide d'une quantité variable de liants et de plastifiants. Cette matière organique assure la cohésion de la pièce crue avant le frittage. Il est nécessaire d'éliminer ces additifs de mise en forme avant la consolidation et la densification de la poudre au cours d'une étape appelée « déliantage » qui précède le frittage à haute température.

Cette opération de déliantage est généralement incluse dans le cycle de frittage, notamment lors de procédés industriels. Cette étape est délicate car elle fragilise la pièce crue après élimination des matières organique de la structure granulaire et peut provoquer l'apparition de fissures sous l'action de contraintes internes résiduelles dues à la mise en forme ou aux gaz issus du déliantage. Afin d'éviter la fissuration des pièces lors de l'élimination des liants et plastifiants, les conditions de déliantage sont ajustées pour obtenir une élimination progressive des additifs organiques, surtout pour les pièces volumineuses ou épaisses ; les vitesses de chauffage sont généralement très lentes, de l'ordre de 100°C/h.

Dans le cas de notre étude, le déliantage est réalisé dans un four électrique tubulaire dédié, indépendamment des expériences de fritttage réalisées par la suite, que ce soit pour les matériaux céramiques ou le nickel. Les expériences de frittage par micro-ondes ou par induction étant parfois réalisées à des vitesses très élevées, le déliantage ne peut être inclus dans le cycle de frittage car cela engendre des fissurations dans les échantillons. La réalisation de l'étape de déliantage dans un four dédié permet également d'éviter l'encrassement des canalisations pour la circulation des gaz dans les installations de frittage conventionnel et ultrarapide. Néanmoins, on peut envisager par la suite de réaliser un déliantage in-situ, dans les installations de frittage, en maitrisant une montée en température très lente en début de cycle.

i. Matériaux céramiques

Après la mise en forme, un déliantage thermique par pyrolyse des échantillons céramiques est réalisé dans le four dédié, sous flux d'air. La vitesse de chauffage est de 150°C/h (2,5°C/min) jusqu'à

600°C suivie d'un palier de 2h. La perte de masse varie de 1 à 2%m. pour les mélanges alumine-zircone, et s'élève à 0,5%m. pour l'alumine pure et 2,5%m. pour la zircone pure.

ii. Matériau métallique, le nickel

Après pressage uniaxial, les échantillons de nickel subissent un déliantage thermique par pyrolyse dans le four dédié sous flux d'He/4%vol. H_2. La vitesse de chauffage est de 120°C/h (2°C/min), ce qui est suffisamment lent pour éviter la fissuration des pièces crues compte-tenu de la faible teneur en additifs organiques (0,5%m.). La température de déliantage est maintenue ensuite à 250°C pendant 3h.

Il est important d'effectuer un déliantage avant frittage par induction notamment pour éviter la fissuration des comprimés comme en atteste la Figure B.I.11.

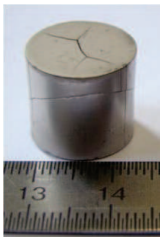
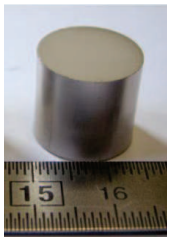
(a) **(b)**  **(c)** 

Figure B.I.11 : Comprimés de nickel : (a) à cru, (b) après frittage induction sans déliantage préalable et (c) après frittage induction avec déliantage (fréquence de 150 kHz).

II. Techniques de frittage

1. Méthodologie d'étude du frittage

L'objectif de nos travaux est d'étudier et d'évaluer les capacités d'un chauffage par micro-ondes ou par induction pour le frittage.

Comme nous l'avons vu précédemment, ces deux techniques de chauffage sont complémentaires : les micro-ondes sont plutôt adaptées pour le chauffage de matériaux céramiques alors que l'induction l'est plus pour le chauffage de matériaux métalliques. Nous avons donc décidé d'étudier en parallèle ces deux techniques en travaillant sur des matériaux adaptés à chacune d'elles :

- des *composites alumine-zircone*, avec différentes teneurs en zircone dans l'alumine, pour le frittage par micro-ondes ;
- du *nickel pur* pour le frittage par induction.

La sélection de composites alumine-zircone a été réalisé avec l'objectif de pouvoir étudier à la fois le frittage de composites oxyde/oxyde et l'effet d'une teneur plus ou moins importante d'un matériau couplant avec les micro-ondes dans une matrice à faibles pertes diélectriques.

Le frittage par induction dit « direct » ayant été très peu étudié (cf. Partie A.II.2.c), le choix du matériau étudié s'est orienté vers un matériau « simple », monophasé et ne présentant pas de difficultés particulières pour un frittage conventionnel.

Afin de pouvoir évaluer les capacités de ces techniques de frittage, le frittage conventionnel de ces mêmes matériaux a été étudié pour comparer par la suite les résultats obtenus. Dans cette optique, une vitesse de montée en température commune a été choisie pour le frittage conventionnel, par micro-ondes et par induction. Cette vitesse a été fixée à 25°C/min ; cette valeur peut paraitre faible pour des techniques de chauffage dites « ultrarapides » mais elle est relativement élevée dans le cas d'un chauffage classique (vitesse maximale d'un dilatomètre : 30°C/min). Par ailleurs, afin d'apprécier les performances de ces techniques lors d'un chauffage rapide, des expériences ont également été menées à des vitesses de chauffage plus élevées (> 100°C/min).

Des essais dits « interrompus » ont été réalisés en frittage par micro-ondes et par induction afin de voir l'effet de la température de frittage (et éventuellement d'autres paramètres comme un maintien en température) sur la densité relative après frittage et sur la microstructure. Les résultats obtenus à l'issue des expériences en frittage par micro-ondes et par induction sont ensuite comparés à ceux obtenus en frittage conventionnel sur les mêmes poudres céramiques et métallique respectivement.

2. Chauffage conventionnel : dilatométrie et énergie d'activation

a. Dilatométrie

Le frittage est un processus activé thermiquement qui permet la transformation d'un empilement de particules individuelles en un matériau cohérent plus ou moins dense. Les mécanismes de frittage à l'échelle des grains ainsi que les différentes étapes de transformation du matériau provoquent des changements macroscopiques du matériau (augmentation de la rigidité, changement de dimensions). La procédure d'analyse du frittage conventionnel mise en œuvre est la dilatométrie. Cette technique permet de suivre en continu les variations dimensionnelles (hauteur) d'un comprimé pendant un cycle thermique.

L'appareil utilisé est un dilatomètre vertical (SETSYS Evolution TMA, SETARAM France) équipé d'un four résistif. Cet appareil nous permet ainsi d'étudier le frittage dit « conventionnel » : la

charge à chauffer est placée dans une enceinte chauffée par une résistance (four résistif), correspondant à un équipement à chauffage indirect. Le terme « indirect » signifie que la chaleur, produite par effet Joule par les résistances, est transmise à la charge essentiellement par rayonnement et convection. La transmission de chaleur par conduction ne joue qu'un faible rôle dans l'échange thermique entre la résistance et l'échantillon. En revanche, elle conditionne :

- la transmission d'énergie de la surface vers l'intérieur de l'échantillon et intervient dans l'homogénéisation de sa température ;
- les pertes thermiques par les parois du four.

Le dilatomètre permet de mesurer les variations dimensionnelles ΔL de la longueur L de l'échantillon en fonction de la température T et du temps t au cours du cycle de frittage (Equation B.II.1 et Figure B.II.1). A partir de ΔL, on calcule la densité relative de l'échantillon au cours du cycle thermique afin de suivre en continu l'évolution de la densité (densification) en frittage conventionnel de la poudre étudiée.

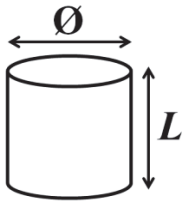


Figure B.II.1 : Représentation schématique d'un comprimé avec ses grandeurs caractéristiques

$$\Delta L = L - L_0 \qquad \textbf{B.II.1}$$

avec $L(t,T)$: longueur de l'échantillon à l'instant t et à la température T

L_0 : longueur initiale de l'échantillon

Notre objectif étant par la suite de comparer les résultats obtenus, notamment en termes de densification, en frittage conventionnel et par micro-ondes ou induction, un calcul de la densité relative à partir de la mesure de ΔL en frittage conventionnel a été effectué. Seuls les principaux éléments sont décrits ci-dessous, le détail de la démarche étant exposé en annexe 1.

Nous avons choisi d'utiliser dans ce travail la densité relative ρ rapportée à la densité du matériau massif à la température T, c'est-à-dire la grandeur qui assure $\rho+p = 1$, si p est le taux de porosité. Ceci nous permet de comparer les valeurs indépendamment de la température à laquelle sont faites les mesures (pendant le frittage, par dilatométrie ou après refroidissement), et facilite les comparaisons entre les différentes techniques. Ceci implique de prendre en compte la dilatation thermique dans le calcul de ρ à partir de ΔL. L'équation B.II.2 permet de calculer la densité relative à partir de ΔL, en tenant compte de la dilatation thermique et de l'anisotropie [LAN04].

$$\rho = \frac{V_{th}(T)}{V(T)} = \rho_0 \times \frac{(1 + \alpha.\Delta T)^3}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)\left(1 + k.\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2} \qquad \textbf{B.II.2}$$

avec :

- ρ_0 : densité relative initiale (mesurée à l'ambiante T_0),
- α : coefficient de dilatation thermique mesuré au refroidissement,

Le coefficient d'anisotropie k permet de prendre en compte l'anisotropie éventuelle du retrait lors de la densification. Il est supposé constant au cours du frittage et mesuré à froid à sur les échantillons initial et final :

$$k = \frac{d\emptyset}{dL} = \frac{\emptyset_f - \emptyset_0}{\emptyset_0} \Big/ \frac{L_f - L_0}{L_0} \qquad \textbf{B.II.3}$$

Il reste souvent un écart résiduel (faible) entre la densité relative finale calculée à partir de l'équation B.II.2 et celle mesurée par la méthode d'Archimède sur l'échantillon après frittage. Cet écart résiduel est le résultat cumulé des diverses incertitudes de mesures : calibration et dérive de la mesure dilatométrique, incertitude sur les mesures dimensionnelles (densité initiale) et de densité finale. Afin d'assurer une cohérence des données utilisées, on applique une correction linéaire aux courbes dilatométriques, en se prenant pour références les mesures de densités initiale et finale :

$$\rho_c = \rho_0 + \frac{\rho_f - \rho_0}{\rho_{fd} - \rho_0}.(\rho - \rho_0) \qquad \textbf{B.II.4}$$

La comparaison des résultats obtenus en appliquant les différentes hypothèses montre que l'on peut en général utiliser l'approximation la plus simple.

La procédure de traitement des données dilatométriques (variations dimensionnelles, ΔL) permet ainsi d'avoir des valeurs de densités relatives en fonction de la température *T* (ou du temps *t*) cohérentes, permettant la comparaison avec les mesures à température ambiante à l'issue des expériences de frittage par micro-ondes ou induction.

b. Energie d'activation apparente pour le frittage

L'énergie activation pour le frittage peut être estimée en utilisant deux méthodes différentes : la méthode dite de *Wang et Raj* [WAN90] et celle dite de la *Master Sintering Curve* ou *MSC* [SU96].

i. Méthode de Wang et Raj

[WAN90]

La méthode proposée par Wang et Raj [WAN90] s'appuie sur les travaux de Young et Cutler [YOU70], qui semblent avoir été les premiers à l'appliquer au frittage. Avec cette méthode, le calcul de l'énergie d'activation est réalisé sur la base des courbes dilatométriques obtenues à différentes vitesses de chauffage. La vitesse de densification $\dot{\rho}$ = dρ/d*t* de l'échantillon lors d'un chauffage à vitesse constante est définie par l'équation B.II.5 et identifie des termes fonction de la température, de la taille de grains et de la densité.

$$\dot{\rho} = A.\frac{e^{-E_a/RT}}{T}.\frac{f(\rho)}{G^n} \qquad \textbf{B.II.5}$$

où :

- R : constante des gaz parfaits
- T : température [K]
- E_a : énergie d'activation,

- $f(\rho)$: fonction dépendant uniquement de la densité
- G : taille moyenne des grains
- n : exposant dépendant du mécanisme de diffusion qui gouverne la densification (n=3 pour la diffusion en volume et n=4 pour la diffusion aux joints de grains),
- $A = \frac{C\gamma V^{2/3}}{R}$: paramètre matériau caractéristique, indépendant de G, T et ρ (C-constante, V-volume molaire (varie très peu avec T), γ-énergie de surface).

L'équation B.II.5, peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\ln\left(T.\frac{d\rho}{dt}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln A - n\ln G \qquad \textbf{B.II.6}$$

Pour une valeur donnée de ρ, si on suppose que G est constant ou ne dépend que de ρ lors du frittage, les courbes $ln(T.d\rho/dt)$ en fonction de $1/T$ sont des droites dont la pente est (au signe près) l'énergie d'activation apparente. L'acquisition des courbes de vitesse de densification à différentes vitesses de chauffage permet d'obtenir plusieurs valeurs de $\dot{\rho}$ à une densité ρ donnée et ainsi d'obtenir les diagrammes d'Arrhénius à des valeurs fixées de la densité relative. En ce qui concerne les hypothèses sur la taille de grains G, la croissance de grains est en général faible en deçà de 90% de densité relative et donc que la taille de grains peut être considérée comme constante [WAN90]. Wang et Raj [WAN90] ont aussi montré que lorsque les échantillons présentent un même état initial à cru, la relation entre la densité et la taille de grains peut apparaitre comme indépendante du cycle de frittage et fonction de la densité seule. Afin de se rapprocher de ces conditions, une attention particulière est portée à la mise en forme des comprimés à cru.

ii. Méthode de la Master Sintering Curve, MSC

La méthode MSC, développée par Su et Johnson [SU96], est un des modèles de frittage les plus simples et fonctionnels. Le modèle MSC permet de prévoir le comportement en termes de densification d'un échantillon soumis à différents cycles temps-températures après avoir réaliser un nombre minimum d'expériences préliminaires. Via la méthode MSC, la densité relative du matériau peut être prédite à tout moment pendant n'importe quel cycle de frittage.

Su et Johnson [SU96] ont formulé et construit la MSC en se basant sur l'équation de la vitesse de densification du modèle de frittage des étapes combinées de Hansel et al. [HAN92]. La vitesse de retrait linéaire instantanée dans ce modèle est donnée par :

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{k_B T}.\left(\frac{\Gamma_V D_V}{G^3} + \frac{\Gamma_{GB}\delta D_{GB}}{G^4}\right) \qquad \textbf{B.II.7}$$

Où :

- $\frac{dL}{Ldt}$: retrait linéaire,
- t : temps,
- γ : énergie de surface,
- Ω : volume atomique,
- k_B : constante de Boltzmann,
- T : température [K],
- Γ_V : facteur géométrique correspondant à la diffusion en volume,

- Γ_{GB} : facteur géométrique correspondant à la diffusion aux joints de grains,
- D_V : coefficient de diffusion en volume,
- D_{GB} : coefficient de diffusion aux joints de grains,
- G : taille moyenne des grains,
- δ : épaisseur du joint de grains.

Si le retrait est isotrope, la vitesse de retrait linéaire peut être convertie en vitesse de densification par :

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{d\rho}{3\rho dt} \qquad \textbf{B.II.8}$$

L'équation B.II.7 devient alors :

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega}{k_B T}.\left(\frac{\Gamma_V D_V}{G^3} + \frac{\Gamma_G \delta D_b}{G^4}\right) \qquad \textbf{B.II.9}$$

Si un seul mécanisme de diffusion est prédominant (diffusion en volume ou diffusion aux joints de grains) au cours du processus de frittage, et si on suppose que la taille de grains ne dépend que de la densité ρ, l'équation B.II.9 peut être simplifiée :

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma.\Omega.\Gamma(\rho).D_0}{k_B T\,[G(\rho)]^n}.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \textbf{B.II.10}$$

(n=3 pour la diffusion en volume, 4 pour la diffusion aux joints),

L'équation B.II.10 peut être réarrangée et intégrée sous la forme :

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{[G(\rho)]^n}{3\rho.\Gamma(\rho)}.d\rho = \int_0^t \frac{\gamma\Omega D_0}{k_B T}.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)dt \qquad \textbf{B.II.11}$$

(ρ_0 : densité à cru)

Cette équation relie l'état de la microstructure (membre de gauche qui ne dépend que de ρ) à l'histoire thermique et cinétique (membre de droite fonction de t et T). En définissant :

$$\Phi(\rho) \equiv \frac{k}{\gamma\Omega D_0}.\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{[G(\rho)]^n}{3\rho.\Gamma(\rho)}d\rho \qquad \textbf{B.II.12}$$

et :

$$\Theta\big(t,T(t)\big) \equiv \int_0^t \frac{1}{T}.\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)dt \qquad \textbf{B.II.13}$$

L'équation B.II.11 devient :

$$\Phi(\rho) = \Theta(t,T(t)) \qquad \textbf{B.II.14}$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$\rho = \Phi^{-1}\left(\Theta\big(t,T(t)\big)\right) \qquad \textbf{B.II.15}$$

Cette relation définit la Master Sintering Curve. La MSC est unique et correspond à une poudre et un état initial donnés (notamment densité relative à cru), elle est indépendante du cycle de frittage (temps/température). Plusieurs hypothèses ou approximations ont dû être faites pour développer la MSC ; afin d'utiliser correctement la MSC, il est important d'en tenir compte et de comprendre les limites du modèle. Par exemple, Su et Johnson [SU96] suggèrent de ne pas inclure les données obtenues à des densités élevées (densité relative > 95%) car une croissance de grains exagérée peut avoir lieu pour certains matériaux à ces densités et donc les points pourraient ne pas bien converger.

Pour déterminer la MSC, on doit d'abord déterminer l'énergie d'activation E_a qui est un paramètre de la fonction $\Theta(t, T(t))$. La valeur E_a recherchée est celle qui assure la superposition des courbes obtenues à partir des données expérimentales de densification. Il est donc possible de déterminer E_a en cherchant la valeur de E qui minimise l'écart entre les courbes représentant la densité ρ en fonction de $\ln[\Theta_E(t,T(t))]$. Ces courbes sont tracées à partir des courbes de densification expérimentales $\rho(t)$ obtenues pour différents cycles de frittage.

La démarche pour déterminer l'énergie d'activation apparente E_a et l'équation de la MSC est présentée ci-dessous, en s'appuyant sur l'exemple du composite WC-MgO [OUY12].

1/. Tracé des courbes de densification et de vitesse de densification à partir de données (retrait) expérimentales pour différentes vitesses de chauffage (5 et 10°C/min) (Figure B.II.2(a)).

2/. Tracé des courbes des densités relatives ρ en fonction de $\ln[\Theta_E(t,T(t))]$ pour différentes vitesses de chauffage et pour différentes valeurs de E (Figure B.II.2(b)) : la valeur E_a est celle qui permet la superposition des courbes.

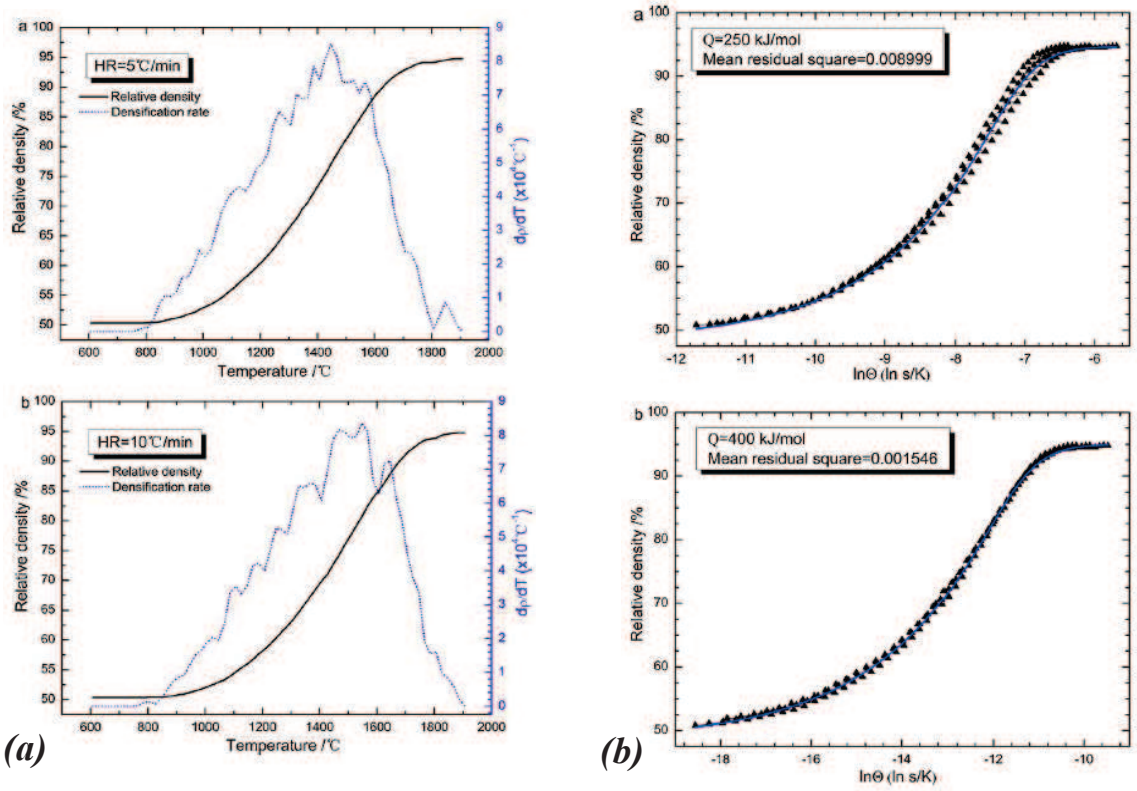


Figure B.II.2 : Illustration des étapes 1 et 2 de la détermination de l'énergie d'activation apparente de frittage en utilisant la méthode MSC : (a) Courbes de densification et de vitesse de densification pour deux vitesses de chauffage – (b) Courbes ρ en fonction de Θ pour deux valeurs de l'énergie E.[OUY12]

3/. Recherche de la valeur de E_a, qui minimise l'écart entre les courbes et la courbe moyenne, calculée en utilisant la méthode des moindres carrés (Figure B.II.3). Cet écart est calculé par :

$$Ecart = \sqrt{\frac{1}{\rho_f - \rho_0} \cdot \int_{\rho_0}^{\rho_f} \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(\left(\frac{\Theta_i}{\Theta_{i_{avg}}} \right) - 1 \right)^2}{N} d\rho} \qquad \textbf{B.II.16}$$

avec :

- ρ_f : densité relative finale,
- N : nombre total de données expérimentales,
- Θ_i : valeur de Θ correspondant à la i^{ème} valeur de la densité,
- Θ_{iavg} : valeur moyenne de Θ correspondant à la i^{ème} valeur de ρ.

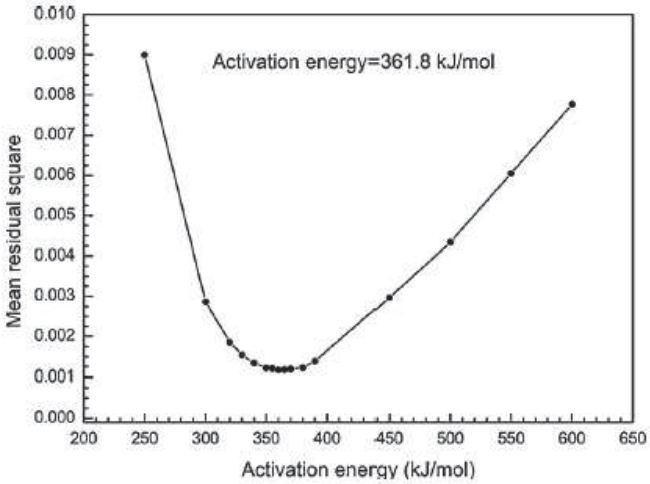


Figure B.II.3 : Variation de la moyenne des carrés des écarts entre les courbes de la Figure B.II.2(b) en fonction de l'énergie E_a. La valeur E_a correspondant au minimum est 361,8 kJ/mol) [OUY12]

Pour l'énergie d'activation optimale, les courbes sont alors superposées (Figure B.II.4).

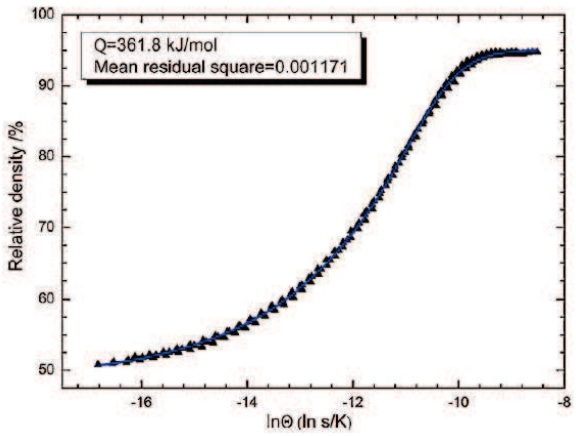


Figure B.II.4 : MSC obtenue avec l'énergie d'activation optimale de 361,8 kJ/mol (Cas exemple, comprimés de WC-MgO [OUY12].

La littérature rapporte différentes équations permettant de définir la courbe, correspondant à la MSC, présentée sur cette dernière figure [OUY12 – BLA09 – STC09]. Nous avons retenu pour nos travaux l'équation suivante :

$$\rho_{calculée} = \rho_0 + \frac{a}{\left[1 + \exp\left(-\frac{Log\Theta - Log\Theta_0}{b}\right)\right]^c} \qquad \textbf{B.II.17}$$

Avec :
- ρ_0 : densité du comprimé à cru (mesurée),
- $Log(\Theta_0)$: valeur de $Log(\Theta)$ au point d'inflexion de la courbe,
- a, b et c : constantes à déterminer à partir des données expérimentales.

3. Equipement micro-ondes

a. Vue d'ensemble

Le four micro-ondes utilisé pour les expériences de frittage a été mis au point lors d'une précédente thèse [CHA09a]. Les principaux éléments de ce four ont été conçus par la société Sairem, des améliorations ayant été apportées pour répondre à l'application spécifique visée (atmosphère contrôlée notamment). Cette partie fait une description non-exhaustive de l'équipement utilisé (cf. Thèse S.Charmond [CHA09a] pour de plus amples détails) et présente les nouveaux éléments.

L'équipement de frittage micro-ondes est schématisé sur la Figure B.II.5. Le générateur haute-tension associé à un magnétron permet la production d'ondes électromagnétiques à la fréquence de 2,45 GHz. Le générateur de micro-ondes GMP 20KSM, de la société Sairem, délivre une puissance de sortie variable de 0 à 2 kW par pas de 10 W.

La transformation du courant électrique généré dans le magnétron en une onde électromagnétique est assurée par un élément rayonnant (antenne). Cette antenne est plongée dans une bride de sortie, transition entre le magnétron et le guide d'onde, dont les dimensions sont données par le constructeur. Le type d'onde transmise au guide d'onde (onde TE dans notre cas - cf. Partie A.I.1.c) est déterminée par l'orientation de l'antenne dans cette bride.

Un isolateur est placé entre le magnétron et la cavité afin d'éviter qu'une puissance électromagnétique excessive ne revienne vers le magnétron et ne l'endommage sérieusement. Cet élément fonctionne de manière analogue à une diode dans un circuit électronique et évite un retour de puissance réfléchie vers la source électromagnétique. Un cristal détecteur placé dans l'isolateur permet de mesurer la puissance réfléchie, c'est-à-dire la puissance non absorbée dans l'applicateur (cavité) et revenant vers le magnétron.

L'applicateur utilisé dans notre étude est une cavité monomode résonante. Ce type de cavité présente de nombreux avantages comme la possibilité de pouvoir imposer une configuration spatiale des champs électrique et magnétique. Elle est constituée de différents éléments :
- le ***guide d'onde*** pour transporter l'onde émise par le magnétron jusqu'à la cavité centrale ;
- la ***cavité centrale*** où le matériau est placé pour y être chauffé ;
- le ***piston court-circuit*** pour réfléchir l'onde incidente vers la cavité centrale et permettre ainsi la superposition des ondes incidente et réfléchie qui conduit à la formation d'une onde stationnaire, dont les maxima sont distants de $\lambda_g/4$;
- un ***iris de couplage*** pour réfléchir vers la cavité centrale tout ou partie de l'onde réfléchie par le piston et permettre la résonance par superpositions multiples des ondes réfléchies sur le piston et sur l'iris, lorsque la distance piston-iris L est telle que $L \approx p.\lambda_g/2$. A la résonance, l'amplitude du champ électromagnétique dans la cavité est supérieure à celle émise par la source électromagnétique (le magnétron).

Les configurations du champ électromagnétique et les modes de résonance résultants dépendent des dimensions du guide d'onde et de la cavité ainsi que des positions relatives du piston et de l'iris. La

connaissance des zones d'intensité maximale du champ électrique et magnétique permet de positionner le matériau à chauffer dans un environnement électromagnétique connu, contrairement à un applicateur multimodes. L'intérêt majeur de cette cavité monomode est de pouvoir fixer une configuration de champ électrique E ou magnétique H dominant pour étudier d'éventuels effets spécifique du champ E ou H sur le frittage par micro-ondes.

Une description plus détaillée de la cavité résonante est présentée en annexe 2.

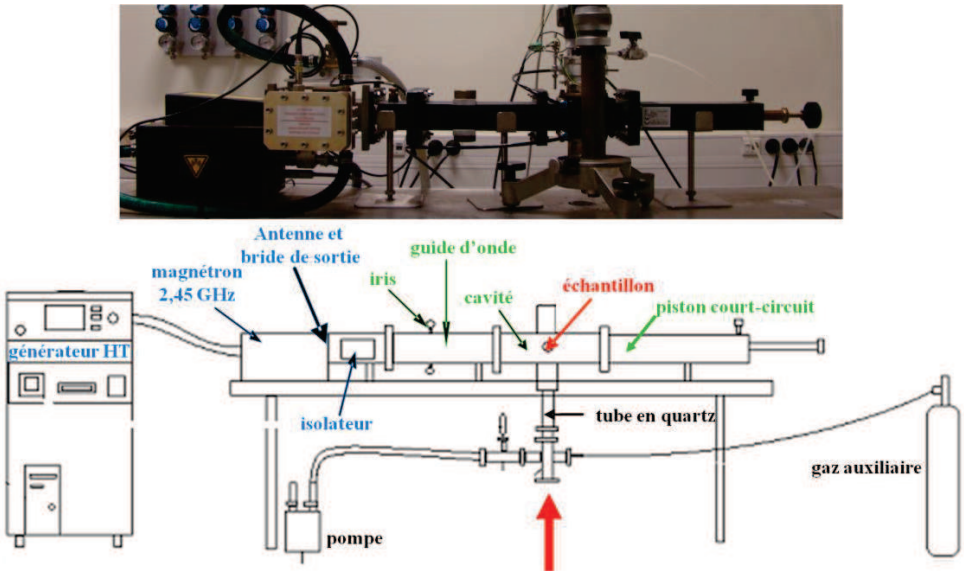


Figure B.II.5 : Vue d'ensemble du procédé de frittage par micro-ondes représenté de manière schématique.

b. Configurations de chauffage : direct et hybride

Les deux configurations de chauffage mises en œuvre sont présentées sur la Figure B.II.6. Dans le cas d'un chauffage micro-ondes direct, l'échantillon est entouré uniquement d'un matériau isolant (mélange de fibres d'alumine et de silice) afin de limiter les pertes thermiques. Le chauffage a alors lieu par interaction directe du champ électromagnétique avec le matériau de l'échantillon.
Le chauffage par micro-ondes hybride utilise un suscepteur placé autour de l'échantillon. Le suscepteur est constitué d'un matériau à fortes pertes diélectriques (absorbant), qui est chauffé par interaction directe avec le champ et chauffe l'échantillon par rayonnement. Notre suscepteur est constitué de deux creusets en quartz concentriques ($Ø_{int.-1}$ = 18 mm et $Ø_{int._2}$ = 8 mm, épaisseur : 1 mm) : l'espace entre les deux creusets est rempli de poudre de carbure de silicium SiC-6H de haute pureté. L'échantillon est placé dans le creuset intérieur, ce qui empêche tout contact entre la poudre de SiC et l'échantillon. Des essais menés sur différents types de SiC (SiC massif et sous forme de poudre correspondant à un mélange de polytypes et SiC-6H de haute pureté sous forme de poudre) ont mis en évidence de meilleures performances de la poudre SiC-6H (températures atteintes plus élevées) et ont ainsi déterminé le choix de ce suscepteur.

Dans les deux cas, la surface supérieure de l'échantillon est protégée par un isolant dans lequel on perce un orifice de quelques millimètres de diamètre (1 à 2 mm) afin de mesurer la température sur la surface supérieure de l'échantillon par des techniques de mesure sans contact (pyromètre ou caméra infra-rouge : détails dans la Partie B.II.5).

La puissance incidente est adaptée à la configuration de chauffage utilisée : 500 W dans le cas d'un chauffage micro-ondes direct et 1000 W lors d'un chauffage hybride. L'augmentation nécessaire de la puissance incidente dans le cas de la configuration hybride (échantillon + suscepteur) est

probablement liée à la taille plus grande de la charge à chauffer, et à l'absence d'isolation thermique autour du suscepteur.

Le chauffage par micro-ondes ayant lieu dans un environnement froid (chauffage par interaction avec le matériau à chauffer lui-même ou avec le suscepteur), il est important d'isoler l'échantillon afin de limiter les pertes thermiques pouvant conduire à des gradients thermiques au sein de l'échantillon et donc à des inhomogénéités (cf. Partie A.I.1).

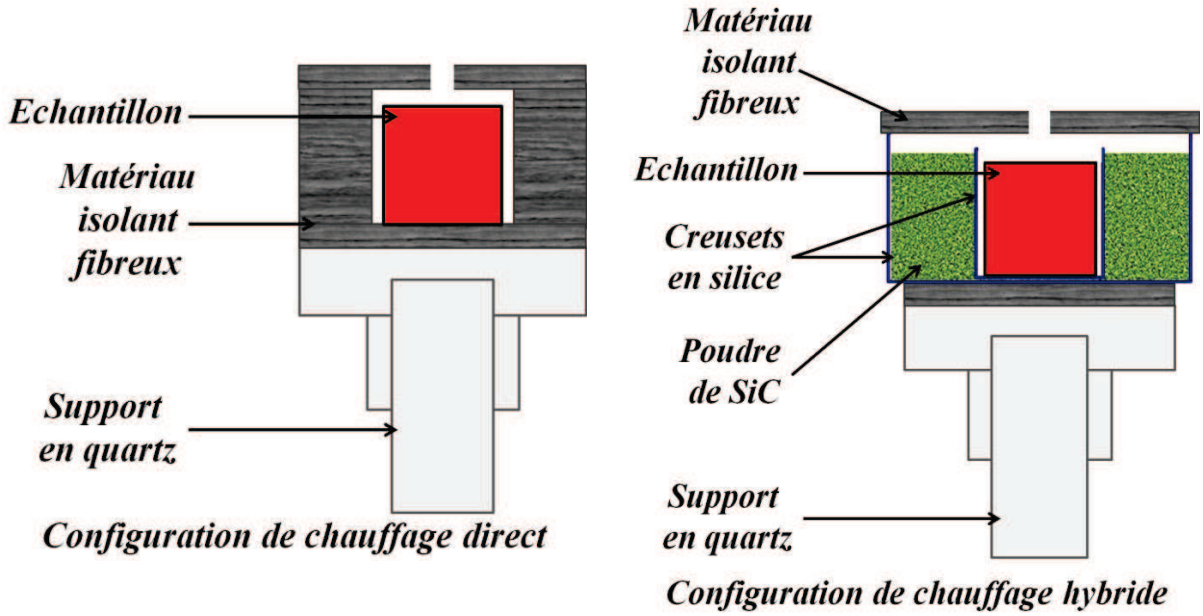


Figure B.II.6 : Représentation schématique des configurations de chauffage par micro-ondes mises en œuvre : (a) direct – (b) hybride.

4. Equipement de frittage par induction

Une première campagne d'essais exploratoires avait été réalisée au printemps 2008 sur divers matériaux et en utilisant une installation assez sommaire. Les résultats encourageants, et les similitudes du frittage par induction pour les métaux avec le frittage par micro-ondes pour les céramiques ont motivé l'existence d'une partie « induction » pour ce travail de thèse.

Il n'était toutefois pas concevable d'utiliser un montage aussi sommaire pour une étude systématique de la technique. Nous avons donc développé un équipement nouveau et spécifique. La description de cet équipement est intégrée au chapitre D.I, « Mise au point et réalisation d'un équipement de frittage par induction »

5. Mesures de température de surface

a. Caméra Infra-Rouge

Les mesures de température ont été réalisées dans un premier temps à l'aide d'une caméra thermique infra-rouge, qui permet de mesurer et visualiser le rayonnement IR d'un objet. A partir de ce rayonnement, qui est fonction de la température de surface de l'objet, elle peut calculer la température correspondante à condition de prendre certains paramètres en compte comme nous allons le voir.

La caméra utilisée est une caméra FLIR Systems™ ThermoVision® A40M, possédant 4 plages de mesure de température :

- plage n°1 : -10°C à +55°C,
- plage n°2 : -40°C à +120°C,
- plage n°3 : 0°C à +500°C,
- plage n°4 : +350 à +2000°C.

Afin de suivre la température de l'ambiante à la température de frittage, la caméra a été utilisée sur deux plages de mesures (n°3 et n°4). La bande spectrale de mesure de cette caméra est comprise entre 7,5 et 13 µm et la précision à la lecture est de ± 2°C ou ± 2%.

Pour effectuer une mesure correcte et significative de la température avec la caméra IR, il est nécessaire de déterminer quelques paramètres relatifs à l'objet à chauffer, à l'atmosphère et à l'optique externe (fenêtre ZnSe). En effet, la mesure de la température par thermographie IR dépend de l'émissivité de l'objet mais aussi de son environnement : le rayonnement provenant du milieu environnant et réfléchi par l'objet s'ajoute au rayonnement émis par l'objet, et l'absorption par l'atmosphère sur le trajet optique entre la surface de l'objet et la caméra modifie ce signal.

La Figure B.II.7 illustre la situation de mesure et constitue une description assez fidèle des conditions réelles (situation identique dans le cas d'un pyromètre infra-rouge). Toutefois, celle-ci exclue volontairement toute interférence telle que la lumière du soleil pénétrant dans l'atmosphère ou les rayonnements parasites provenant de sources de rayonnement intenses extérieures au champ de vision. Ces interférences, généralement suffisamment faibles pour être négligées, sont très difficiles à quantifier. De plus, dans notre cas, la configuration de la mesure est telle que ces sources d'interférences sont supprimées : la caméra est en contact direct avec une pièce maintenant la fenêtre en ZnSe ce qui exclut de son champ de vision toute source extérieure à celles provenant de la cavité.

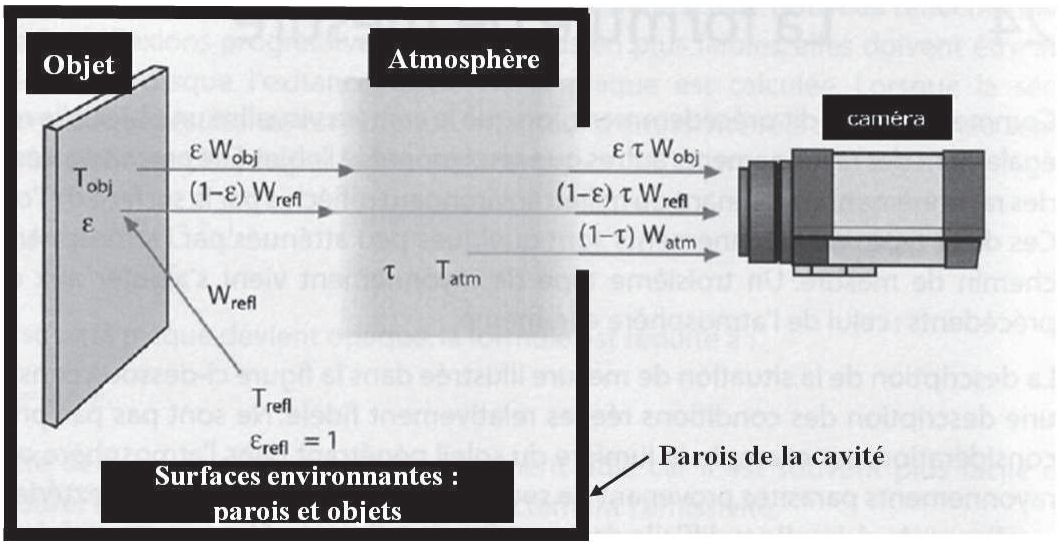


Figure B.II.7 : Représentation schématique d'une situation de mesure thermographique générale où la température d'un objet est mesurée par la caméra en tenant compte du milieu environnant et de l'atmosphère (adapté de [FLI04]).

L'émissivité du matériau est le paramètre devant être estimé le plus précisément possible, mais c'est aussi le plus difficile à déterminer. Même si l'émissivité de certains matériaux est connue, ce qui n'est d'ailleurs pas le cas des composites alumine-zircone ou même des matériaux purs, elle l'est le plus souvent à des températures relativement basses (< 500°C) par rapport aux températures de frittage (> 1000°C) et elle varie généralement avec la température. De plus, l'émissivité varie en fonction de la longueur d'onde, et la valeur à utiliser dépend donc du détecteur de la caméra IR (ou du pyromètre).

Par ailleurs, même si l'émissivité dépend principalement de la température et de la longueur d'onde, elle varie aussi avec l'état de surface du matériau. Or, la microstructure de notre matériau évolue et son état de surface change au cours du frittage.

b. Pyromètre bichromatique Infra-Rouge

Le pyromètre IR est un dispositif instrumental permettant de mesurer à distance la température de surface d'un objet. Comme la caméra IR, son principe de fonctionnement est basé sur la mesure des radiations de l'objet dans le domaine de l'infrarouge (longueur d'onde comprise entre 1 mm et 1 µm).

Dans notre cas, nous avons utilisé un pyromètre bichromatique à fibre optique présentant les caractéristiques suivantes :

- IGAR 12-LO (MB22), IMPAC® France,
- gamme de mesure : ***500 à 2200°C***,
- longueurs d'onde (λ_1 et λ_2) : 1,28 µm/1,65 µm,
- précision : 0,5% de la valeur mesurée en °C + 1°C quand T < 1500°C et 0,7% de la valeur mesurée en °C + 1°C quand T > 1500°C.

Un pyromètre bichromatique utilise le rapport des flux aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2. N'utilisant pas la valeur absolue du flux, ils permettent de s'affranchir de certaines difficultés comme l'absorption par l'atmosphère ou la pollution de la fenêtre d'observation.

En revanche, même s'ils permettent de s'affranchir de la valeur absolue de l'émissivité, il est nécessaire de connaitre le rapport $k=\varepsilon_1/\varepsilon_2$ des émissivités aux deux longueurs d'onde. Ce coefficient est égal à l'unité pour un « corps gris », mais en pratique, il diffère de l'unité, varie en fonction de la température, et sa valeur, dont la précision de la mesure dépend fortement, n'est en général pas connue.

Comme pour la caméra IR, avant d'effectuer une mesure correcte et significative de la température avec un pyromètre bichromatique, il est nécessaire de déterminer la valeur du coefficient $k=\varepsilon_1/\varepsilon_2$ qui dépend :

- du matériau étudié,
- de sa température,
- et naturellement des deux longueurs d'onde de travail du pyromètre λ_1 et λ_2 qui varient d'un pyromètre à l'autre en fonction de la plage de température.

Comme le montre la Figure B.II.8, pour une température donnée, l'émissivité d'un matériau varie de manière significative en fonction de la longueur d'onde du rayonnement IR, ce qui peut conduire à des valeurs du coefficient *k* très *différentes de* 1 Par exemple d'après la Figure B.II.8, k ~ 1,9 pour des oxydes métalliques et k ~ 1,3 pour des métaux à température ambiante dans le cas de notre pyromètre bichromatique (λ_1 = 1,28 µm et λ_2 = 1,65 µm).

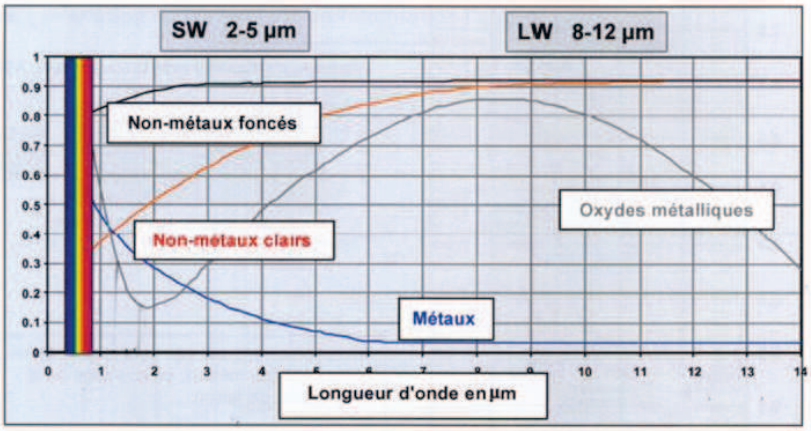


Figure B.II.8 : Emissivité en fonction de la longueur d'onde à température ambiante pour différents matériaux [ITC].

c. Mise en œuvre des moyens de mesures de température

i. Caméra IR

- *Utilisation pour le chauffage micro-ondes direct : mesure de l'émissivité apparente*

Pour réaliser les mesures de température au cours des expériences de frittage micro-ondes, la caméra IR avait été choisie en priorité à la suite des travaux précédents [CHA09a, CHA10] car elle avait l'avantage de donner une image complète de la surface supérieure de l'échantillon (et donc de nombreuses informations) et pas uniquement une température moyenne sur une zone réduite comme un pyromètre.

Comme on l'a vu, l'utilisation de la caméra IR pour mesurer une température nécessite de connaitre l'émissivité apparente du matériau, qui dépend du matériau et de son état de surface, de l'environnement de mesure, du détecteur de la caméra et de la température. La détermination de l'émissivité des composites alumine-zircone a été effectuée en utilisant la même méthode que celle utilisée pour les précédents travaux [CHA10]. Celle-ci consiste à placer dans un four électrique tubulaire un échantillon cru (dans notre cas d'alumine-zircone) et à comparer la température mesurée par le thermocouple du four et celle estimée avec la caméra IR. La valeur de l'émissivité, dite *apparente*, de l'objet est modifiée dans le logiciel d'acquisition et d'analyse des images provenant de la caméra IR de manière à ce que la température affichée par la caméra IR corresponde à celle mesurée par le thermocouple. Ces mesures nous ont conduits à utiliser une *émissivité apparente* de 0,985 quelque soit le composite pour une température comprise entre 1300 et 1500°C (très peu de variations d'un mélange à l'autre et pour une température comprise dans cette gamme de valeurs) au cours des expériences de frittage micro-ondes direct.

Toutefois, cette technique présente des défauts. En effet, lors de la calibration de la caméra dans le four électrique, l'échantillon se trouve dans un environnement « chaud » alors que dans le cas des expériences de frittage par micro-ondes, celui-ci se trouve dans un environnement « froid » ; le rayonnement réfléchi sur la surface de l'objet est donc différent dans les deux conditions de chauffage (Figure B.II.7). L'environnement de mesure étant différent, des erreurs sur la détermination de l'émissivité apparente peuvent être induites et par conséquent conduire à des incertitudes sur la mesure de la température. Bien que la technique de calibration de la caméra IR ne soit pas parfaite, l'incertitude sur les mesures de température de surface, lors des expériences de chauffage micro-ondes direct présentées dans le chapitre C, peut être estimée à ± 20°C à 1100°C pour $\Delta\varepsilon = 0{,}1$ et à ± 40°C à 1500°C pour $\Delta\varepsilon = 0{,}1$ (loi de Wien), ce qui est acceptable compte-tenu des difficultés liées à la mesure de température dans ce type d'installation et à la détermination de l'émissivité apparente du matériau.

- *Complications liées à la caméra*

Afin d'étudier l'effet des micro-ondes sur le frittage des composites alumine-zircone, des essais interrompus en configuration de chauffage direct (à des températures inférieures à la température de frittage de 1500°C) ont été réalisés dans les mêmes conditions que les essais à 1500°C.

L'étude des microstructures a révélé une anomalie comme le montre la Figure B.II.9 : la taille des grains d'alumine lors d'un frittage micro-ondes direct à 1400°C (sans palier) est plus élevée que celle obtenue pour une température de 1500°C (sans palier) dans les mêmes conditions de montée en température quelque soit le composite considéré (même tendance pour les grains de zircone). Afin de comprendre ce résultat surprenant, de nouvelles expériences de frittage micro-ondes direct ont été effectuées dans des conditions identiques pour pouvoir étudier à nouveau les microstructures, en s'assurant désormais que ceci ne soit pas lié à l'attaque thermique utilisée pour révéler les joints de grains (erreur sur la température appliquée ou le temps lors de l'attaque thermique).

Mais, les expériences ont conduit à des résultats inattendus. En effet, les comprimés chauffés à 1400 et 1500°C (indications données par la caméra IR) présentaient des déformations importantes. L'analyse de la microstructure d'un composite à 10%vol. Y-ZrO_2 a révélé également une structure totalement différente et notamment la présence d'un eutectique aux joints de grains (Figure B.II.10(a)). Si on regarde le diagramme de phase binaire Al_2O_3-ZrO_2 pour une composition de 10%vol. Y-ZrO_2 (soit 14%m), la présence de l'eutectique suggère qu'au cours du chauffage par micro-ondes, il y a eu fusion et donc que la température a dépassé 1700°C (Figure B.II.10(b)).

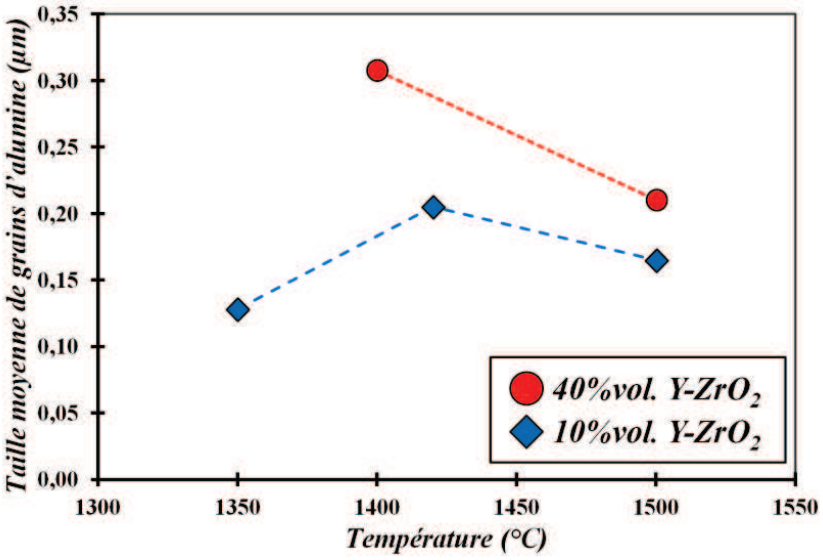


Figure B.II.9 : Mise en évidence d'une taille moyenne de grains de l'alumine plus élevée à 1400°C qu'à 1500°C dans les mêmes conditions de frittage (vitesse de montée en température) que ce soit pour le mélange à 40%vol. Y-ZrO_2 ou à 10%vol. Y-ZrO_2 (mesure de température avec la caméra IR).

Les conditions de chauffage et de mesure de la température (émissivité apparente entrée dans le logiciel de la caméra IR) étant exactement les mêmes que pour les précédents essais, l'observation faite précédemment suggère donc un problème au niveau de la mesure de température. Dans ce sens, un second étalonnage dans les mêmes conditions que pour le premier (four électrique) de l'émissivité apparente a été réalisé. La Figure B.II.11 permet de comparer les émissivités apparentes obtenues en fonction de la température du matériau à l'issue des deux étalonnages (délai de 6 mois entre les deux). Cette figure montre que les deux étalonnages ont conduit à des valeurs très éloignées alors que la caméra IR utilisée, le four électrique et le matériau étaient identiques. Ceci suggère donc que la caméra IR a dérivé dans le temps et donc qu'un étalonnage régulier et même un calibrage de la caméra elle-même sont nécessaires. Après un coûteux et peu probant ré-étalonnage par le fournisseur de la

caméra IR et différents échanges avec ce dernier, il a été décidé de s'orienter vers une mesure de température avec un pyromètre bichromatique, la caméra IR ne nous semblant plus un instrument de mesure fiable. Bien que ce pyromètre ne donne qu'une valeur de la température moyennée sur une zone limitée, il présente l'avantage de s'affranchir de la valeur de l'émissivité. Toutefois, comme cela a été mentionné précédemment, il est indispensable de déterminer la valeur du coefficient *k* (rapport des émissivités aux deux longueurs d'onde du pyromètre) en fonction de la température.

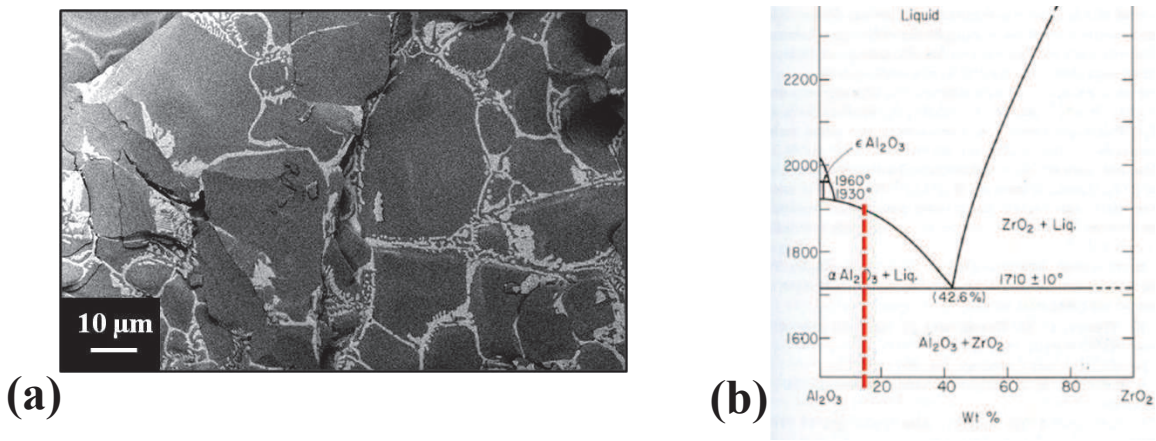


Figure B.II.10 : (a) Microstructure après frittage micro-ondes direct d'un composite alumine-zircone à 10%vol. Y-ZrO$_2$ pour lequel la caméra IR indiquait 1500°C – (b) Diagramme de phase binaire alumine-zircone [OND98] indiquant que la température a largement dépassé 1500°C pour obtenir cette microstructure.

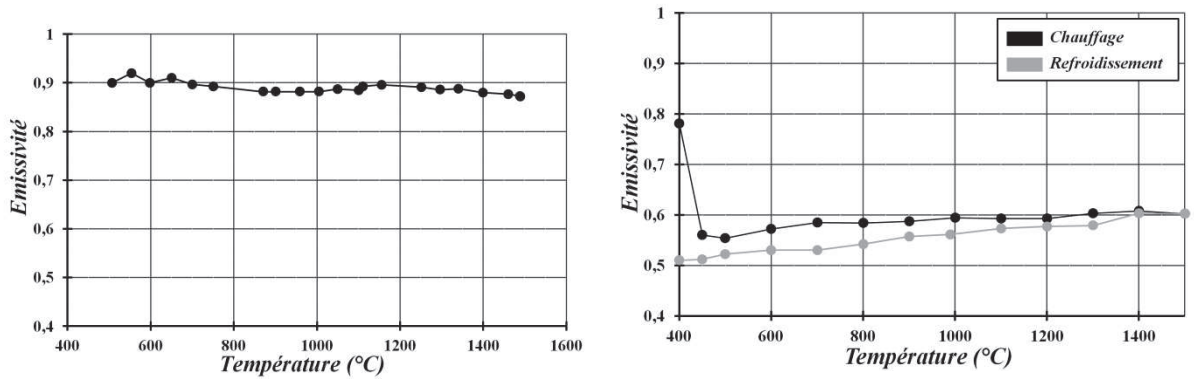


Figure B.II.11 : Emissivité apparente en fonction de la température de l'échantillon (composite à 10%vol. Y-ZrO$_2$) pour la caméra IR obtenue dans un four résistif tubulaire : (a) premier « étalonnage » - (b) second étalonnage dans les mêmes conditions 6 mois plus tard.

ii. Pyromètre bichromatique IR

- *Mesure du rapport des émissivités*

Comme précédemment, il est indispensable de déterminer la valeur du coefficient *k* en fonction de la température pour chaque matériau étudié. Deux possibilités peuvent être envisagées pour cela :

- *in situ*, c'est-à-dire directement dans l'installation de frittage (micro-ondes ou induction),
- dans un four résistif.

Déterminer la valeur de *k* directement dans le four micro-ondes ou induction nous permettrait d'être dans les mêmes conditions que les essais de frittage. Cette méthode a donc été testée pour les deux procédés de frittage (et nature de matériau).

La détermination du coefficient *k* a été réalisée *in situ* lors du **chauffage par induction** d'un comprimé cru de nickel, sur lequel un trou d'environ 2-3 mm de diamètre a été effectué au niveau de

sa surface supérieure pour mettre un morceau d'alliage de magnésium AZ31 (dont la température de fusion est connue : 610°C). L'ensemble a ensuite été chauffé par induction tout en visant la surface supérieure de l'échantillon de Ni avec le pyromètre bichromatique IR. Au moment de la fusion de l'AZ31 et pour un coefficient k de 1,056 (obtenu avec le logiciel), le pyromètre donne, à une dizaine de degrés près, la température de fusion de cet alliage (on suppose, dans cet essai, que l'AZ31 est chauffé par conduction et que seul le nickel interagit avec le champ magnétique). L'inconvénient de cette méthode se situe dans le fait que l'on obtient la valeur de k pour une seule température (inférieure à la température de frittage à laquelle on souhaite travailler (~ 1000°C). D'autres essais ont été effectués dans les mêmes conditions en ajoutant un thermocouple, dont l'extrémité était positionnée dans un trou à la surface de l'échantillon, afin d'obtenir des valeurs pour k pour différentes valeurs de température, entre 550 et 1200°C. Mais au moment de la fusion de l'AZ31, le thermocouple indiquait une température beaucoup plus faible ($\Delta T > 150$°C), ne nous permettant pas d'utiliser de thermocouple pour déterminer la valeur de *k* à différentes températures.

Dans le cas de l'**installation micro-ondes** (et donc des composites alumine-zircone), un petit trou a également été réalisé dans un comprimé d'alumine-zircone (3%vol. Y-ZrO_2) dans lequel a été placé un morceau d'argent pur (T_{fusion} = 962°C). L'ensemble a ensuite été placé dans le four micro-ondes et le pyromètre a été fixé au-dessus de la cavité en visant la surface supérieure du comprimé. Lorsque l'argent a atteint son point de fusion, la valeur du coefficient *k* a été déterminée afin que la température affichée par le pyromètre soit égale à la température de fusion de l'argent. Mais à la sortie de l'échantillon, celui-ci avait atteint une densité très élevée ne pouvant être obtenue que pour une température supérieure à 1200°C. On pourrait imaginer que les micro-ondes ont un effet tel que la température de frittage est diminuée de plus de 250°C, mais le bon sens suggère que la mesure n'est pas fiable (interaction de l'argent avec les micro-ondes, mauvaise conduction thermique entre l'argent et le composite conduisant à une température plus faible de l'argent, etc…). D'autres matériaux (notamment magnésium avec une atmosphère gazeuse adaptée) ont également été testés mais sans succès.

Bien que la technique in situ semble la plus « juste » : mêmes conditions mises en jeu, notamment au niveau de l'environnement de chauffage (parois « froides »), celle-ci ne nous permet pas de déterminer de valeurs cohérentes du coefficient k pour les céramiques (dans les conditions d'essais réalisables dans l'installation micro-ondes) et permet d'obtenir une valeur de ce coefficient que pour une seule température (inférieure à la température de frittage) dans le cas du nickel (induction).

La seconde option est donc de déterminer la valeur de *k* en utilisant un four tubulaire résistif comme pour l'étalonnage de la caméra IR afin d'obtenir un étalonnage de *k* pour différentes températures. Celle-ci consiste à placer un échantillon comprimé au centre d'un four tubulaire muni d'un thermocouple et à viser la surface plane de l'échantillon avec le pyromètre. La température est ensuite augmentée progressivement par palier et la valeur de k est adaptée au niveau du logiciel informatique du pyromètre pour que celui-ci indique la même température que le thermocouple.

Toutefois, l'environnement « chaud » du four résistif étant diffèrent de celui dans lequel l'échantillon est placé lors des expériences de frittage par micro-ondes ou induction (environnement « froid »), on peut supposer que l'on commet certaines erreurs (que l'on essaiera de quantifier par la suite) sur la détermination du coefficient *k* (Figure B.II.7).

En utilisant cette méthode, on obtient la Figure B.II.12 qui nous donne l'évolution du coefficient k en fonction de la température pour un comprimé de nickel, au chauffage et au refroidissement. Bien que la technique ne soit pas parfaite, on peut voir qu'à 610°C environ (température de fusion de l'AZ31 utilisé pour faire les essais *in situ*), la valeur de *k* est de l'ordre de 1,055-1,056 ; ce qui correspond à celle obtenue lors des essais de détermination de *k in situ*. Les

valeurs de *k* obtenues sont donc utilisables pour le nickel dans le four à induction, même si l'environnement n'est pas identique.

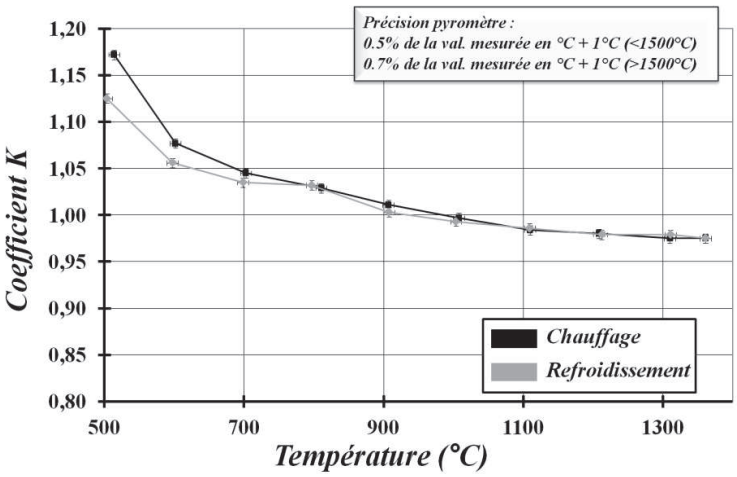


Figure B.II.12 : Evolution du coefficient k= $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ en fonction de la température au cours du frittage d'un échantillon de nickel (chauffage et refroidissement) mesurée avec le pyromètre MB22 (500-2200°C).

Les résultats obtenus pour un mélange alumine-zircone à 3%vol. Y-ZrO_2 sont présentés sur la Figure B.II.13. Les essais menés in situ n'ayant pas été concluants, nous n'avons pas de point de comparaison comme dans le cas du nickel. Néanmoins, La Figure B.II.14 permet de voir l'effet de la valeur de *k* sur la mesure (c'est-à-dire la température affichée par le pyromètre) à température de four constante (1100°C). Cette figure montre que pour une variation de 0.05 sur la valeur de k, la température varie de 40°C et que pour une variation de 0.02, l'écart de température est inférieur à 20°C. L'application de la loi de Wien à notre cas permet de confirmer les écarts de température observés expérimentalement avec la variation de la valeur de k.

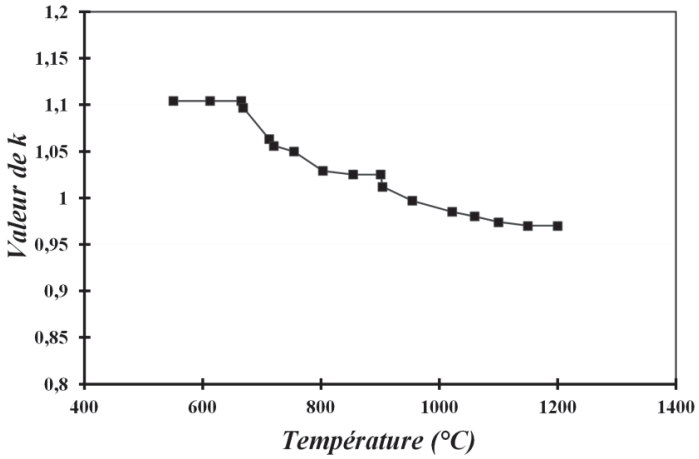


Figure B.II.13 : Valeur du coefficient k en fonction de la température pour un échantillon d'alumine-zircone à 3%vol. Y-ZrO_2. Mesures réalisées dans un four résistif tubulaire.

Compte-tenu de la précision de l'appareil de mesure (à 1500°C, ± 10°C et à 1000°C, ± 5°C) et de notre application, on estime que les incertitudes et les erreurs de mesure induites par le choix de la valeur de *k* de l'ordre de ΔT = 60°C à 1500°C pour Δk = 0,05 (céramiques) et de ΔT = 25°C à 1100°C pour Δk = 0,05 (métaux) sont acceptables, bien qu'ils faillent les prendre en compte par la suite lors de l'analyse des résultats. Ceci confirme que malgré les incertitudes liées à la technique d'étalonnage, la valeur du coefficient *k* donne une température acceptable aux incertitudes de mesure près.

Les valeurs de ε (caméra IR) et de k (pyromètre bichromatique IR) utilisées ont donc été déduites de ces expériences d'étalonnage des appareils de mesure, en fonction du matériau considéré et de la température. Pour les céramiques, la valeur de k utilisée est de 0,98 (peu de variations au-delà de 1100°C, tandis que pour les métaux, les valeurs de k utilisées ont été fixées (Figure B.II.12) à 1,003 pour T = 900°C, à 0,993 pour T = 1000°C et à 0,986 pour T=1100°C. Rappelons que pour les expériences de frittage micro-ondes direct, la valeur de ε utilisée est de 0,985 quelque soit le mélange.

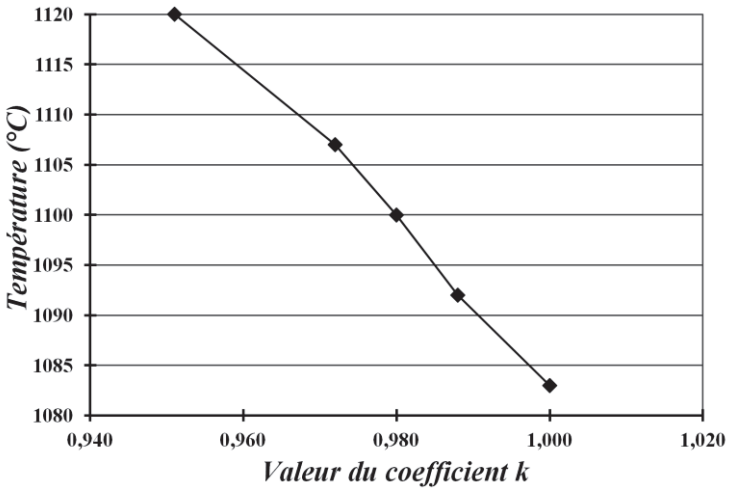


Figure B.II.14 : Effet de la valeur du coefficient sur la valeur de la température mesurée (température du four et donc de l'échantillon composite à 3%vol. Y-ZrO_2 = 1100°C).

- *Perte de la mesure (pyromètre bichromatique IR)*

D'autres problèmes inattendus ont été rencontrés. La Figure B.II.15 montre que, lors d'expériences de frittage micro-ondes dans une configuration de chauffage direct, on perd l'affichage de température du pyromètre bichromatique vers 600 à 700°C, que l'on retrouve aux environs de 1400°C ; les densités mesurées après chacun de ces essais confirment que la température atteinte est bien supérieure à 1400°C (densité relative > 82%).

Nous avons d'abord mis en cause la chaîne de mesure. La première action a été d'isoler électriquement la fibre optique, les appareils de traitement du signal et l'optique de mesure rattachés au pyromètre de l'installation micro-ondes et de vérifier toutes les mises à la terre. Un système de protection du trajet optique a également été mis en place pour éviter toute interférence des rayonnements extérieurs avec ceux émis par l'échantillon. Ces mesures se sont révélées toutefois infructueuses.

La seconde action a été de changer la fenêtre en ZnSe (gamme de longueur d'onde : 7 à 13 µm) par une fenêtre en quartz, normalement plus adaptée aux faibles longueurs d'onde de notre pyromètre (0,15 à 4 µm). Ceci n'a également pas eu d'effets. De même, des essais ont été effectués sans la fenêtre sans résultat.

L'ensemble de ces observations semblait donc incriminer le chauffage par micro-ondes. Plusieurs essais de mesure de la température avec les pyromètres ont donc été effectués dans le four micro-ondes en changeant le matériau (composite alumine-zircone à 3, 10 et 40%vol. Y-ZrO_2, zircone pure et alumine pure) et la configuration de chauffage (direct ou hybride). Ces essais ont donnés les résultats suivants :

- chauffage direct – 3%vol. Y-ZrO_2 : pertes de signal entre 650 et 1400°C ;
- chauffage direct – 10%vol. Y-ZrO_2 : pertes de signal entre 800 et 1200°C ;

- chauffage direct – 40%vol. Y-ZrO_2 : PAS de perte de signal, affichage continu de la température (T) pendant toute l'expérience;
- chauffage direct – zircone pure : pas de signal avant 1000°C ;
- chauffage hybride – alumine pure : PAS de perte de signal, mesure continue de T ;
- chauffage hybride – 3%vol. Y-ZrO_2 : PAS de perte de signal, mesure continue de T.

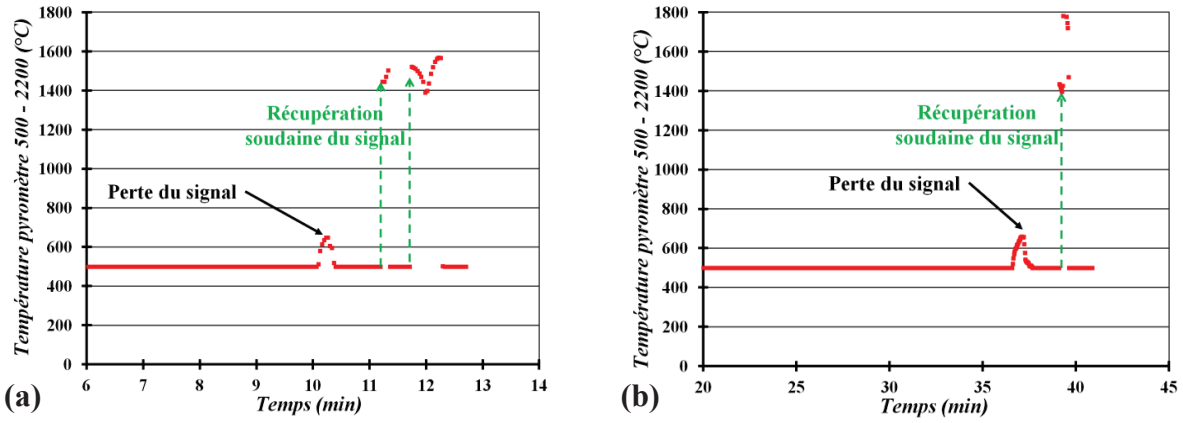


Figure B.II.15 : Illustration des pertes de signal enregistrées au cours d'expériences de frittage micro-ondes direct sur des composites alumine-zircone à 3%vol. Y-ZrO_2. Mesure de la température avec un pyromètre bichromatique IR : (a) Montée en température rapide – (b) Montée en température modérée.

Cette perte de signal a donc lieu uniquement lors d'un chauffage micro-ondes direct, mais pas avec tous les matériaux, et les températures auxquelles elle apparait varient en fonction du matériau chauffé par micro-ondes. Enfin, il faut noter que le pyromètre ne présente pas ces problèmes sur d'autres installations (utilisation des pyromètres par d'autres personnes et sur l'installation de chauffage par induction).

Une explication possible de ces observations nous a été suggérée lors d'une discussion avec B. Remy et C.Rodiet, du LEMTA de Nancy. Le calcul de T par le pyromètre bichromatique est basé sur la valeur du rapport ϕ_1/ϕ_2 des flux radiatifs mesurés aux deux longueurs d'ondes, ou en d'autres termes sur la différence relative $\Delta\phi=\phi_1-\phi_2$, qui par construction (λ_1 et λ_2 proches) est petite devant ϕ. Le pyromètre n'affiche donc une valeur que si l'amplitude des fluctuations de mesure $\delta\phi$ est assez faible devant $\Delta\phi$ (Figure B.II.16) : son programme inclut donc un seuil de coupure (ajustable dans certaines limites par un paramètre) pour le rapport $\delta\phi/\Delta\phi$, au-delà duquel la température n'est pas affichée. C'est ce seuil qui a donc été atteint dans nos expériences. Les mesures par un pyromètre monochromatique, basées sur la valeur absolue ϕ du flux et non sur la différence $\Delta\phi$, ne sont pas sensibles à ces fluctuations, ce qui explique le fonctionnement sans discontinuité en monochromatique dans nos essais.

Les fluctuations de ϕ susceptibles de produire les pertes d'affichage de température observées peuvent être dues aux phénomènes de convection générés localement au-dessus de l'échantillon lors du chauffage par micro-ondes : les variations locales (dans le temps et l'espace) d'indice de réfraction dans le gaz perturbent les trajectoires du rayonnement infra-rouge, et font fluctuer le flux reçu par le pyromètre. Ces mouvements de convection sont liés très directement au mode chauffage (micro-onde direct ou indirect, matériau qui couple) et à la géométrie (surface horizontale dans notre cas), ce qui expliquerait que les pertes d'affichage de température ne sont observées que dans quelques situations particulières.

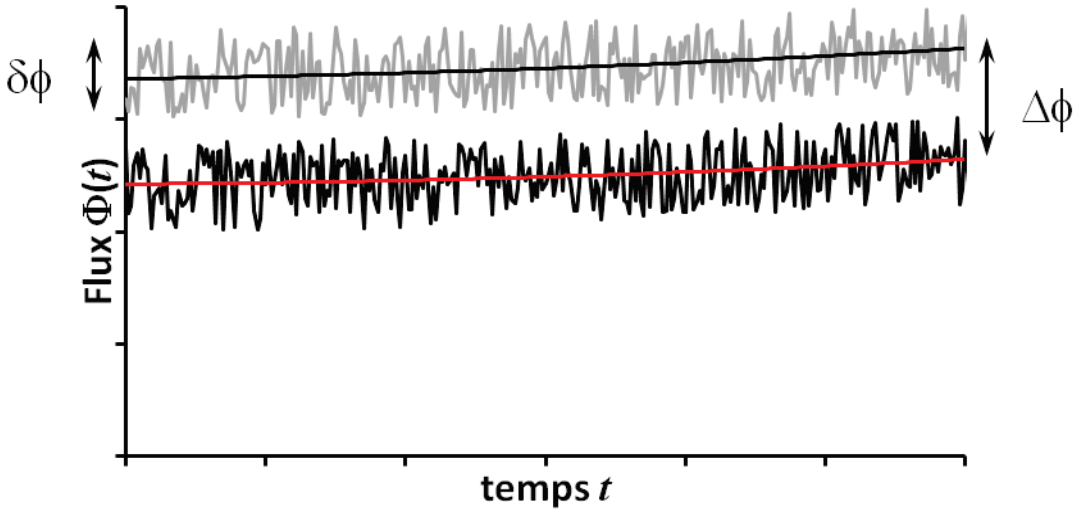


Figure B.II.16 : Représentation schématique des fluctuations temporelles de flux (amplitude δϕ) et écart de flux Δϕ entre les deux longueurs d'ondes au cours du temps.

d. Conclusion pratique pour les mesures de température de surface

Comme on a pu le voir dans cette partie (Partie B.II.5), la mesure de température sans contact est délicate et fait intervenir de nombreux paramètres peu rapportés dans la littérature, notamment aux températures mises en œuvre (> 1000°C). La détermination précise de la température de l'échantillon est un élément clé pour l'étude du frittage par micro-ondes et par induction, qui ne permettent pas la mise en place de thermocouple dans la cavité. Les techniques mises en œuvre par la suite présentent des inconvénients et notamment des incertitudes quant à la mesure effectuée en raison de la difficulté à obtenir de manière précise et sans erreur la valeur de l'émissivité ou du rapport des émissivités *k*. Toutefois, nous avons vu que ces techniques présentaient des incertitudes de mesure acceptables (avec la caméra IR : $\Delta T \approx \pm 20$°C à 1100°C et $\Delta T \approx \pm 40$°C à 1500°C – avec le pyromètre bichromatique IR : pour $\Delta k = 0{,}05$, $\Delta T \approx 60$°C à 1500°C et $\Delta T \approx 25$°C à 1100°C) et nous permettaient d'avoir une mesure de la température significative pour l'application visée, bien qu'il faille les prendre en compte par la suite lors de l'analyse des résultats.

CHAPITRE C : FRITTAGE MICRO-ONDES VS. CONVENTIONNEL

ETUDE EXPERIMENTALE ET COMPARATIVE DE POUDRES CERAMIQUES

CHAPITRE C : FRITTAGE MICRO-ONDES VS. CONVENTIONNEL 123

I. FRITTAGE CONVENTIONNEL ET ENERGIE D'ACTIVATION 127

1. Frittage conventionnel 127

2. Energies d'activation apparentes pour le frittage 135

II. FRITTAGE PAR MICRO-ONDES 139

1. Chauffage 139

a. Micro-ondes direct 139

b. Micro-ondes hybride 142

c. Conclusion 144

2. Densification 144

a. Micro-ondes direct 144

b. Micro-ondes hybride 146

c. Effet du cycle thermique en chauffage hybride 147

d. Conclusion 151

3. Microstructures 152

a. Effet de la configuration de chauffage à 25°C/min 152

b. Effet de la vitesse de chauffage en micro-ondes 158

c. Trajectoire de frittage 162

i. Mélange à 40%vol.Y-ZrO_2 162

ii. Mélange à 10%vol. Y-ZrO_2 164

iii. Mélange à 3%vol. Y-ZrO_2 165

III. DISCUSSION, CONCLUSION ET PERSPECTIVES 167

1. Chauffage des composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2 167

2. Densification et microstructures des composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2 167

a. Frittage conventionnel des composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2 167

b. Frittage micro-ondes des composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2 169

c. Perspectives 171

I. Frittage Conventionnel et énergie d'activation

Les poudres céramiques commerciales d'alumine-zircone, fournies par la société Baikowski, ont préalablement été étudiées en frittage conventionnel afin d'avoir un point de comparaison pour les expériences de frittage par micro-ondes réalisées par la suite. Les compositions étudiées incluent : de l'alumine α non-dopée (BMA15, lot n°14406, S_{BET} = 16 ± 2 m²/g, d_{BET} = 94 nm, $\rho_{th} \approx 3{,}975$ g/cm^3), de la zircone yttriée Y-TZP contenant 3%mol. d'oxyde d'yttrium (Y-ZrO_2, lot n°16129, S_{BET} = 32 ± 2 m²/g, d_{BET} = 31 nm, $\rho_{th} \approx 6{,}09$ g/cm^3) et 3 mélanges de ces poudres d'alumine (BMA15) et de zircone (Y-ZrO_2) contenant respectivement 3, 10 et 40%vol. de zircone (lot n°20325-W, lot n°19808, lot n°19807).

1. Frittage conventionnel

Les expériences de chauffage conventionnel avec cinq poudres céramiques ont été effectuées sous flux d'air dans un dilatomètre vertical à différentes vitesses de chauffage (1.6, 4, 10 et 25°C/min) jusqu'à 1550°C. Les Figure C.I.1 à Figure C.I.5 représentent les variations de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température pour quatre vitesses de chauffage : 1.6, 4, 10 et 25°C/min, avec l'objectif d'estimer une énergie d'activation apparente pour le frittage de ces différentes poudres à partir des données expérimentales. Les courbes de densification ont été calculées à partir des variations dimensionnelles mesurées *in situ* (par dilatométrie) selon la procédure exposée précédemment (cf. Partie B.II.2).

Le comportement en frittage de l'alumine α (0%vol. Y-ZrO_2) pour différentes vitesses de chauffage est décrit par la Figure C.I.1. L'observation des courbes obtenues à 1,6°C/min met en évidence la présence d'un épaulement à environ 1100 ± 50°C et une vitesse de densification maximale vers 1250°C, caractéristique de l'alumine et de sa granulométrie (~ 100 nm) [BER07a]. L'épaulement peut être expliqué d'une part par la présence d'alumine γ résiduelle dans la poudre pouvant conduire à la transformation displacive (non diffusive d'alumine γ en alumine α (~ 1150°C) entrainant une augmentation apparente de la densité ; toutefois, cette transformation dépend peu de la température [LEG99][BOW02]. D'autre part, la répartition granulométrique de la poudre (présence de particules plus fines) peut également expliquer l'épaulement observé comme l'ont montré Sato et Carry dans leurs travaux [SAT95] ; il faut noter que ce dernier mécanisme dépend de la température.

Lorsque la vitesse de chauffage augmente, l'ensemble des courbes se décale vers les hautes températures et l'épaulement devient plus difficile à distinguer. Cette observation est cohérente car lorsque l'on augmente la vitesse de chauffage, les phénomènes « basses températures » ont moins le temps de se développer avant que les mécanismes à plus hautes températures interviennent [SAT96-WAN91]. Le décalage de l'ensemble des courbes suggèrent également que l'épaulement est essentiellement du à la répartition granulométrique de la poudre puisque la température à laquelle il est observé dépend de la vitesse de chauffage.

Le comportement en frittage de la poudre de zircone yttriée seule (Baikowski) est présenté sur la Figure C.I.2. Bien que la littérature présente peu de résultats sur le comportement en frittage de ce type de zircone, celle-ci semble présenter des tendances semblables à celles de l'alumine α pure (Figure C.I.1). En effet, à 1,6°C/min, la courbe de densification présente également un léger épaulement qui peut s'expliquer comme précédemment par la répartition granulométrique de la poudre [SAT95].

Toutefois, pour une vitesse de chauffage de 1,6°C/min, la vitesse de densification est maximale à 1350°C, soit à environ 100°C de plus que l'alumine α pure (Figure C.I.1) et que la zircone yttriée à 2%mol. Y_2O_3 de la société Tosoh [CHA09a].

Comme précédemment, lorsque la vitesse de chauffage augmente, les courbes sont décalées vers les hautes températures et l'épaulement observé à faibles vitesses de chauffage s'estompe. Ces observations peuvent être interprétées de la même façon que dans le cas de l'alumine α pure.

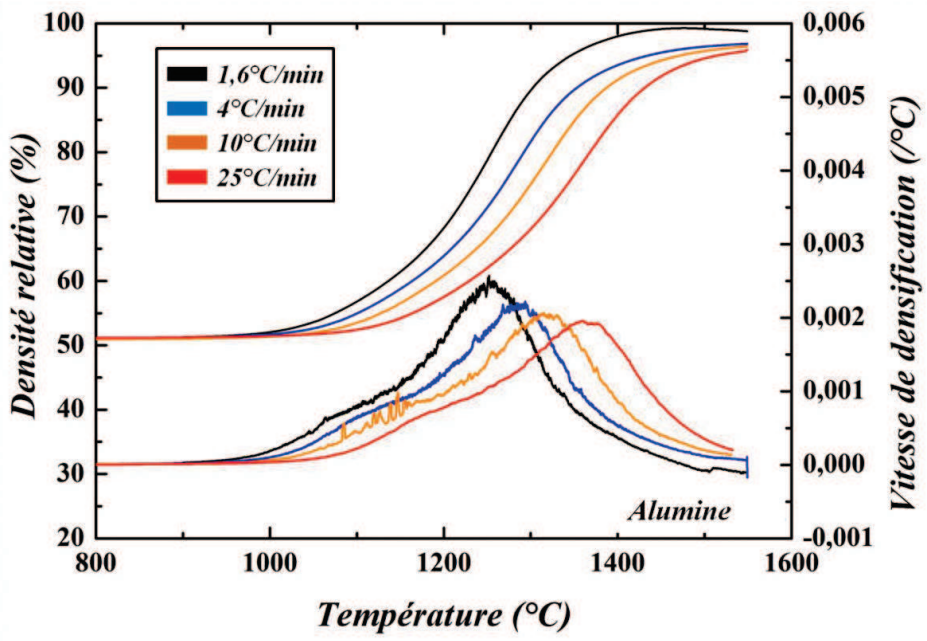


Figure C.I.1 : Variations de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de frittage pour différentes vitesses de chauffage (1.6, 4, 10 et 25°C/min) dans le cas de la poudre d'alumine seule (0%vol. Y-ZrO_2).

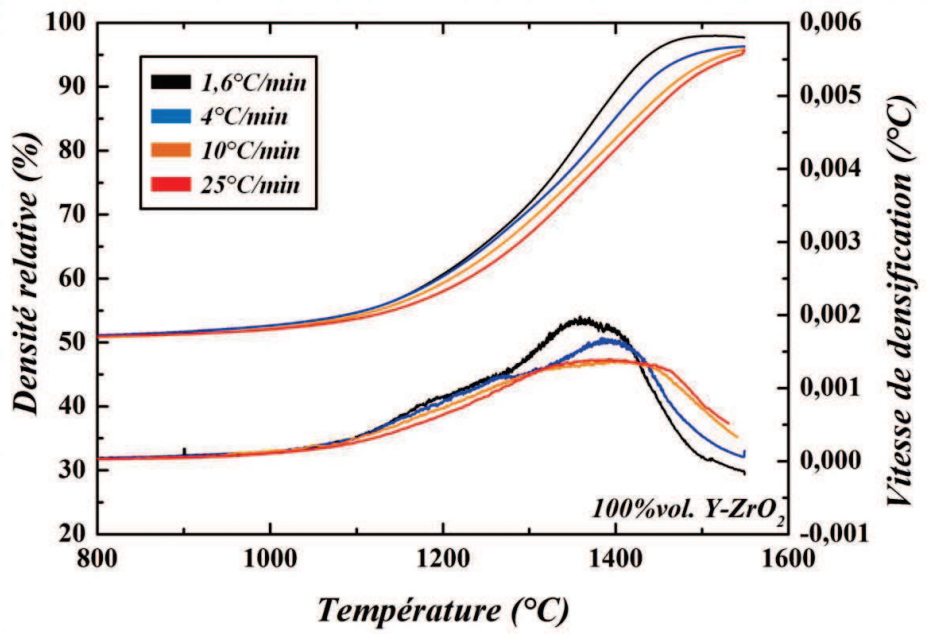


Figure C.I.2 : Variations de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de frittage pour différentes vitesses de chauffage (1.6, 4, 10 et 25°C/min) dans le cas de la poudre de zircone yttriée seule (100%vol. Y-ZrO_2).

Dans le cas du mélange à 40%vol. de Y-ZrO_2 (Figure C.I.3), à faible vitesse de chauffage (1,6°C/min), la courbe de vitesse de densification présente deux pics principaux précédés d'un épaulement. Les deux pics observés et l'épaulement suggèrent un frittage successif des deux constituants du mélange. L'épaulement observé serait attribuable à l'alumine puisque dans le cas des poudres pures, celui-ci s'observe à des températures plus basses ; on peut supposer d'autre part que l'épaulement lié à la zircone est susceptible d'être masqué par le pic principal de l'alumine. En ce qui concerne les deux pics principaux observés, il semblerait que les deux matériaux frittent « chacun à leur tour » ; comme ils percolent (réseaux interconnectés) mais n'interagissent par entre eux chimiquement (l'alumine et la zircone sont mutuellement insolubles), le retrait de chacun influe mécaniquement sur l'autre (déformation-diffusion ou réarrangement selon le cas) et conduit donc à un retrait global. Bien que ces deux poudres se perturbent mutuellement en termes de frittage, la température à laquelle la vitesse de densification est maximale (pics) ne diffère que d'environ 100°C par rapport à celles de chacune des poudres du mélange ; ce décalage vers les hautes températures lors de la présence de zircone dans l'alumine a également été observé par Wang et Raj pour d'autres compositions [WAN90-WAN91].

Lorsque la vitesse de chauffage augmente, les courbes de vitesse de densification ne présentent plus qu'un seul pic principal et sont décalées vers les hautes températures. On peut supposer que l'augmentation de la vitesse de chauffage ne permet pas à l'alumine de finir de se densifier avant que la zircone ne commence (les mécanismes mis en jeu à plus basses températures ont moins le temps de se développer puisque on atteint plus vite les hautes températures) conduisant ainsi à un seul pic (les deux pics étant regroupés en un seul, convolution des pics) décalé vers de plus hautes températures.

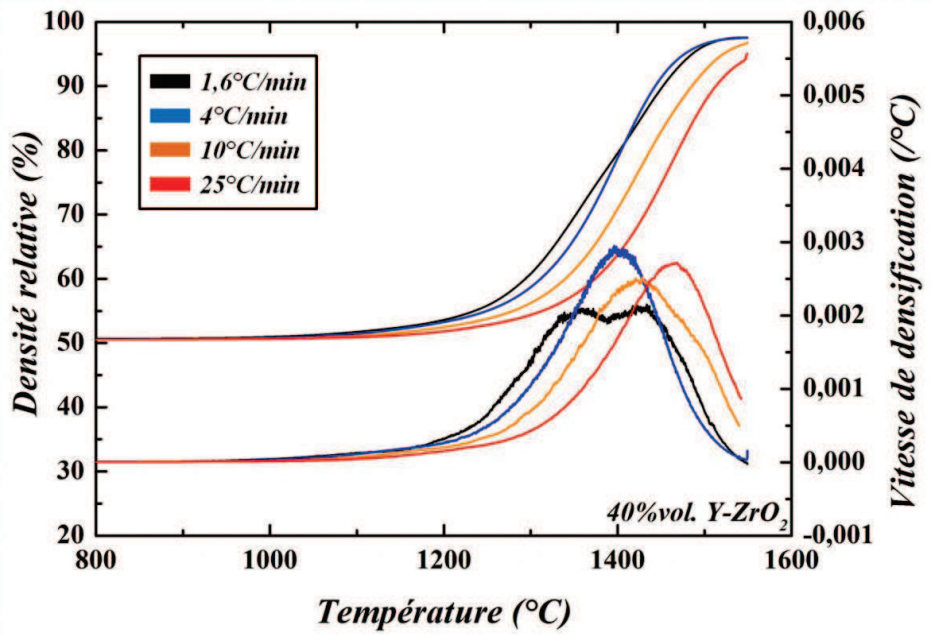


Figure C.I.3 : Variations de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de frittage pour différentes vitesses de chauffage (1.6, 4, 10 et 25°C/min) dans le cas du mélange alumine – zircone à 40%vol. de Y-ZrO_2.

Dans le cas du mélange à seulement 3%vol. de Y-ZrO_2 (Figure C.I.4), on observe à faible vitesse de chauffage (1,6°C/min) deux pics très espacés l'un de l'autre (200°C d'écart). L'épaulement est devenu ici une « bosse », dont la température est quasi identique à celle observée dans le cas de l'épaulement de l'alumine pure. La température pour laquelle la vitesse de densification est maximale

correspond plutôt à celle de la zircone seule. Lorsque la vitesse de chauffage augmente, l'ensemble des courbes se décale vers les hautes températures comme on a déjà pu l'observer auparavant.

On peut supposer que la faible dispersion de fines inclusions (zircone – 30 nm) dans une matrice de plus grosses particules (alumine – 100 nm) conduit à un frittage à plus haute température ; en effet, les blocs de zircone isolés peuvent jouer le rôle de particules insolubles qui retardent le frittage (décalage du pic principal d'environ 100°C vers les hautes températures). D'autre part, on peut supposer que le premier pic observé à environ 1150°C puisse être attribué à la répartition granulométrique de la poudre d'alumine (et éventuellement à la présence d'alumine γ résiduelle) puisqu'il a lieu à la même température que dans le cas de l'alumine seule (Figure C.I.1). Ceci suggère également que cette première densification est peu affectée par la présence de particules dures, de taille plus élevée et de nature différente (zircone) dans l'alumine.

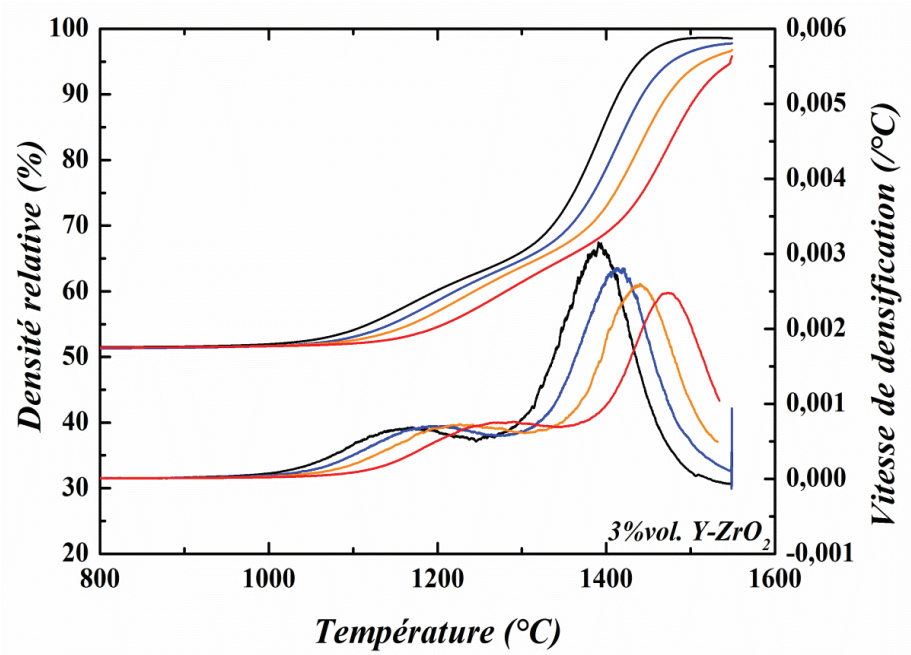


Figure C.I.4 : Variations de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de frittage pour différentes vitesses de chauffage (1.6, 4, 10 et 25°C/min) dans le cas du mélange alumine – zircone à 3%vol. de Y-ZrO_2).

Si on considère maintenant le mélange à 10%vol. de Y-ZrO_2 (Figure C.I.5), Comme précédemment, l'augmentation de la vitesse de chauffage s'accompagne d'un décalage de l'ensemble des courbes vers les hautes températures. A faible vitesse de chauffage (1,6°C/min), la séparation du pic principal de la courbe de vitesse de densification réapparait comme dans le cas du mélange à 40%vol.. La courbe de vitesse de densification à 1,6°C/min révèle également la présence nette d'un épaulement comme dans le cas du mélange à 3%vol.. L'ensemble de ces observations suggère que le mélange à 10%vol. Y-ZrO_2 a un comportement intermédiaire à celui observé pour les mélanges à 3 et 40%vol. Y-ZrO_2. On peut supposer que pour une fraction de zircone de l'ordre de 10%vol. les chemins de percolation sont fortement réduits mais subsistent en parallèle de particules dispersées de zircone, conduisant à un comportement intermédiaire aux deux cas extrêmes observés précédents (40%vol., réseaux interconnectés d'alumine et de zircone et 3%vol., particules dispersées dans la matrice alumine).

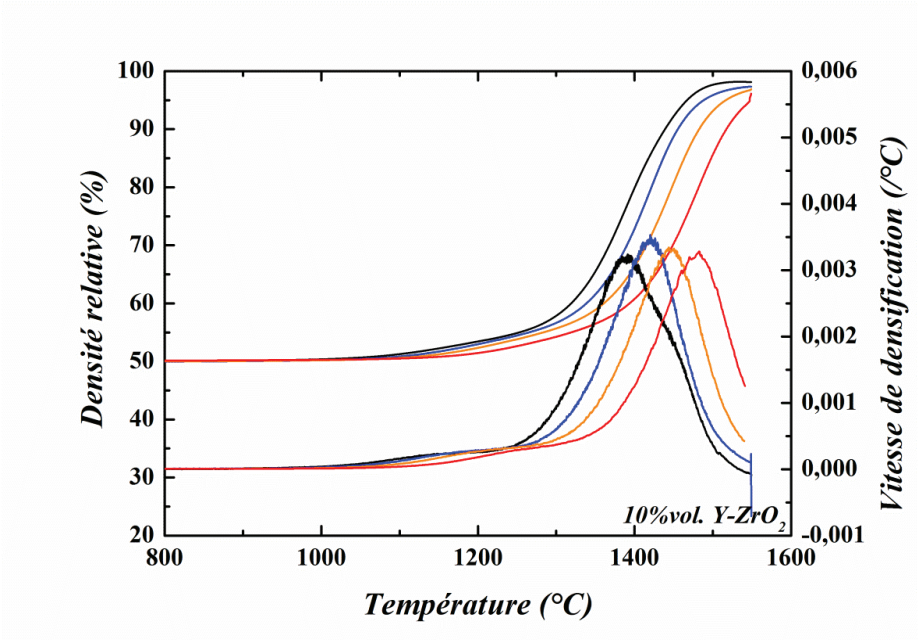


Figure C.I.5 : Variations de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de frittage pour différentes vitesses de chauffage (1.6, 4, 10 et 25°C/min) dans le cas du mélange alumine – zircone à (10%vol.de Y-ZrO_2).

Les microstructures de l'alumine pure et des mélanges de poudres, après frittage conventionnel à 25°C/min jusqu'à 1500°C sans palier et jusqu'à 1550°C avec un palier de 5 min, sont présentées sur la Figure C.I.6. Le choix des cycles thermiques auxquels les microstructures ont été observées a été réalisé en fonction des études préalables en frittage micro-ondes. Le premier cycle étudié (25°C/min jusqu'à 1500°C) correspond exactement à un des cycles thermiques imposés en frittage micro-ondes ce qui nous permettra de comparer les deux méthodes. Le second (25°C/min jusqu'à 1550°C avec un palier de 5 min) a été choisi en fonction des courbes de densification réalisées auparavant afin d'obtenir des densités les plus élevées possibles en un minimum de temps (le palier a été réduit au minimum pour éviter trop de croissance granulaire).

Les quatre matériaux présentent des grains équiaxes avec une distribution homogène de la zircone (phase « gris clair ») dans l'alumine (phase « gris foncé ») dans les matériaux composites à l'échelle considérée (les variations de compositions observées sur les micrographies MEB réalisées à un grandissement de 20 000 pour les compositions 40, 10 et 3%vol. sont typiquement de ± 5%, ± 2% et ± 0,5% respectivement). Il a également été vérifié que la taille de grains moyenne était homogène dans les échantillons, quelle que soit la composition et le cycle thermique imposé. Les microstructures de l'alumine pure sont semblables à celles observées dans la littérature [grains équiaxes, BER07]. En ce qui concerne les composites, les microstructures sont comparables à celles présentées dans la littérature [CAS05-RAO03]. On peut voir également qu'à 40%vol. Y-ZrO_2, comme évoqué dans les paragraphes précédents, les deux matériaux forment un réseau interconnecté.

La comparaison des microstructures obtenues pour les quatre compositions (0, 3, 10 et 40%vol. Y-ZrO_2) à 1500°C montre de manière évidente que la taille de grains de l'alumine diminue avec l'augmentation de la teneur en zircone (Figure C.I.6). J. Wang et R. Raj [WAN91] ont montré que la croissance des grains d'alumine est entravée de manière significative par l'addition de seulement 5%vol. de zircone notamment dans l'étape finale du frittage (densité relative supérieure à 0,9). On pouvait donc s'attendre à ce que seulement 3%vol. Y-ZrO_2 puissent avoir un effet similaire (mais assez spectaculaire avec une taille de grains divisée par 3) et qu'une quantité plus élevée de zircone ait un effet encore plus important sur la limitation de la croissance de grains de l'alumine, comme l'ont montré Casellas et al. auparavant [CAS05].

Dans les matériaux biphasés, les inclusions ou les particules de seconde phase insoluble dans la phase majoritaire peuvent avoir un effet très prononcé sur la croissance granulaire pouvant aller jusqu'à la bloquer totalement. Les particules exercent une force de freinage sur les joints de grains dans une direction opposée à leurs migrations. Lors d'un processus de croissance granulaire la force effective s'exerçant sur les joints de grains pour leurs migrations diminuerait et deviendrait nulle pour une taille de grain maximale d_{max} donnée par la formule de Zener :

$$d_{\max} = \frac{\alpha d_i}{3 f_i} \qquad \textbf{C.I.1}$$

dans laquelle α est un facteur géométrique (2 pour des grains sphériques) d_i le diamètre des inclusions et f_i la fraction volumique des inclusions.

La croissance granulaire s'arrêterait dès que cette taille de grains serait atteinte. Bien que basée sur de nombreuses hypothèses simplificatrices, cette formule peut servir de guide pour la maîtrise et l'interprétation qualitative des phénomènes de croissance granulaire dans les matériaux biphasés [HAU05].

Si on compare maintenant les microstructures obtenues en termes de cycle thermique imposé, quel que soit la composition, l'augmentation de la température ainsi que le palier de 5 min permet d'augmenter fortement la densité des échantillons jusqu'à une densité proche de la densité théorique (notamment dans le cas des composites, on passe d'une densité d'environ 90% à environ 99%) mais cette densification s'accompagne également d'une croissance de grains significative. On peut noter toutefois que la présence de zircone joue toujours sur la croissance de grains ; la taille de grains de l'alumine dans les composites alumine-zircone est d'autant plus faible que la teneur en zircone est élevée, comparé à la taille de grains de l'alumine dans le matériau pur. On remarquera aussi dans les micrographies de la figure C.I.6 que cette augmentation de la température de frittage à 1550°C avec un palier de 5 minutes entraine dans l'alumine pure la présence de pores intragranulaires et pour le matériau avec 3% volumique de zircone la présence de particules de zircone à l'intérieur des grains d'alumine (15 à 20 % des particules de zircone sont en position intragranulaire) ; pour ce cycle à haute température la croissance granulaire deviendrait en partie gouvernée par la mobilité des joints de grains avec une séparation possible des pores et secondes phases des joints de grains [HAU05-pp. 277-302].

La Figure C.I.7 permet de confirmer de manière quantitative les observations faites ci-dessus. Cette figure (haut) montre que, quelle que soit le cycle thermique imposé, la taille des grains d'alumine dans les composites reste inférieure à celle mesurée dans le cas de l'alumine pure. On peut aussi voir que l'effet du cycle thermique sur l'augmentation de la densité est beaucoup plus important pour les composites (augmentation de la densité relative de quasi 9% dans le cas des composites contre 4% pour l'alumine pure).

La croissance des grains d'alumine semble d'autant plus marquée que la teneur en zircone est faible tandis que l'on observe le contraire dans le cas de la croissance des grains de zircone (Figure C.I.7). Ceci peut être lié au fait que dans le cas de la 3%vol. Y-ZrO_2, les particules de zircone étant isolée dans la matrice alumine (faible teneur en zircone), une fois l'obtention d'une taille de grains stable (monograins), la phase zircone ne peut guère évoluer alors que la phase alumine le peut. A l'opposé, dans le composite à 40%vol. Y-ZrO_2, les deux phases formant un réseau interconnecté, celles-ci peuvent voir leur taille de grains augmenter bien que l'alumine semble gênée par la présence d'une grande quantité de zircone. En ce qui concerne le composite à 10%vol. Y-ZrO_2, les particules de zircone, bien que plus nombreuses que dans le composite à 3%vol. Y-ZrO_2, sont relativement isolées ;

il est donc possible qu'une fois la taille de grains stable atteinte (monograins), celles-ci ne puissent plus croitre permettant néanmoins toujours aux grains d'alumine de croitre, d'où un comportement à la fois intermédiaire aux deux autres composites dans le cas de la phase alumine et proche du composite à 3%vol. Y-ZrO_2 dans le cas de la phase zircone.

Pour résumer, le Tableau C.I.1 présente les tailles de grains obtenues pour chaque composition, après un chauffage classique à 25°C/min pour des densités après frittage proche de la densité théorique. Celui-ci nous permettra par la suite d'avoir un premier point de comparaison microstructurale pour les expériences de frittage par micro-ondes.

Tableau C.I.1 : Résumé des résultats obtenus lors d'un frittage conventionnel à 25°C/min + 5 minutes à 1550°C pour des densités proches de la densité théorique (taille de grains initiale : Al_2O_3, 94 nm et Y-ZrO_2, 31 nm).

Composition de la poudre	*Densité relative après frittage (%)*	*Taille moyenne des grains d'alumine (µm)*	*Taille moyenne des grains de zircone (µm)*
0%vol. Y-ZrO_2	98	2,83	-
3%vol. Y-ZrO_2	98,9	1,21	0,19
10%vol. Y-ZrO_2	99,4	0,77	0,19
40%vol. Y-ZrO_2	98,1	0,53	0,29

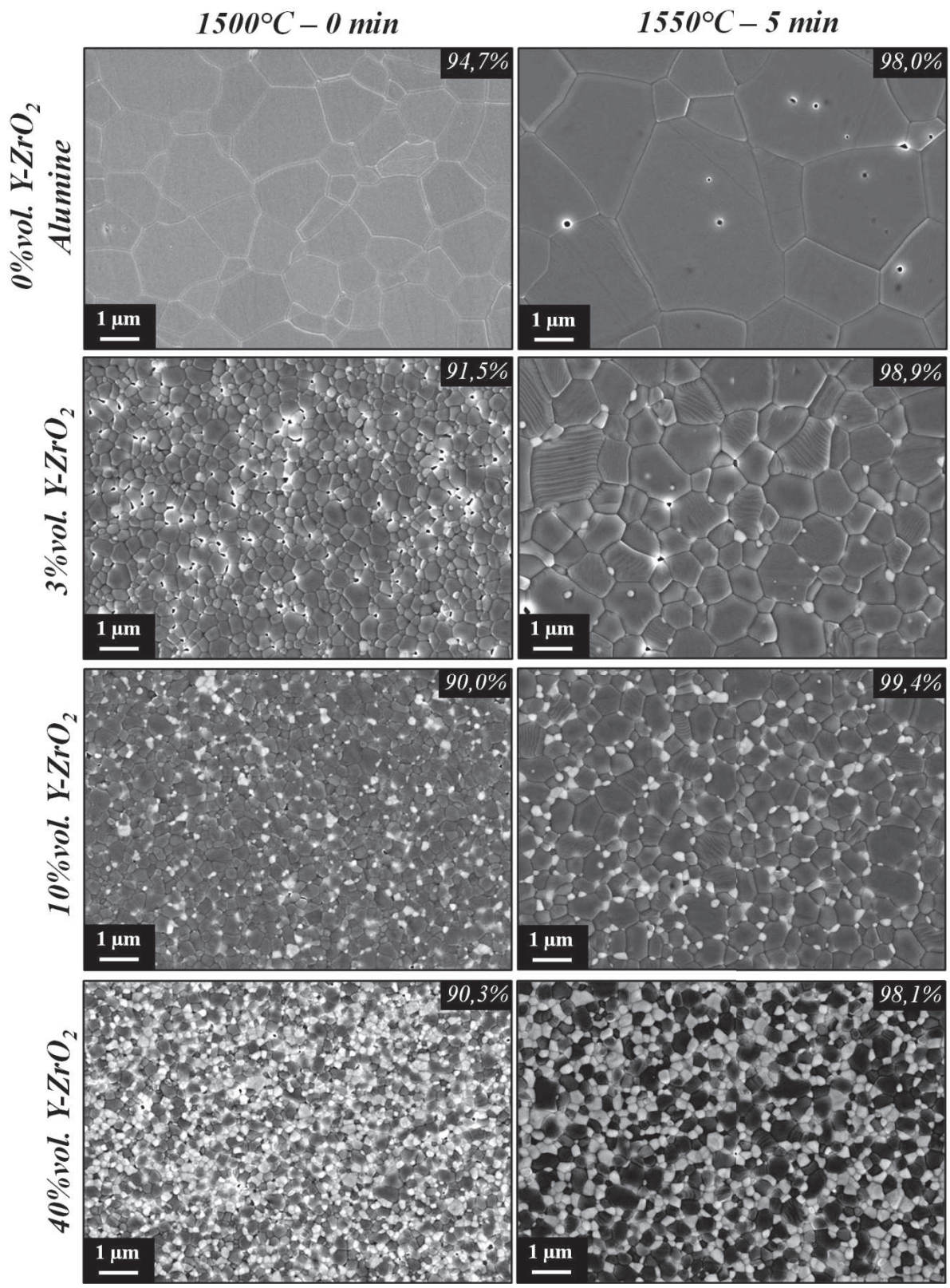


Figure C.I.6 : Micrographies MEB au cœur d'échantillons céramiques (alumine seule (0%vol. Y-ZrO_2) et composites alumine-zircone (3, 10 et 40%vol. Y-ZrO_2)), frittés conventionnellement à une vitesse de chauffage de 25°C/min jusqu'à différentes températures (1500 et 1550°C), selon une coupe transversale polie et attaquée thermiquement.

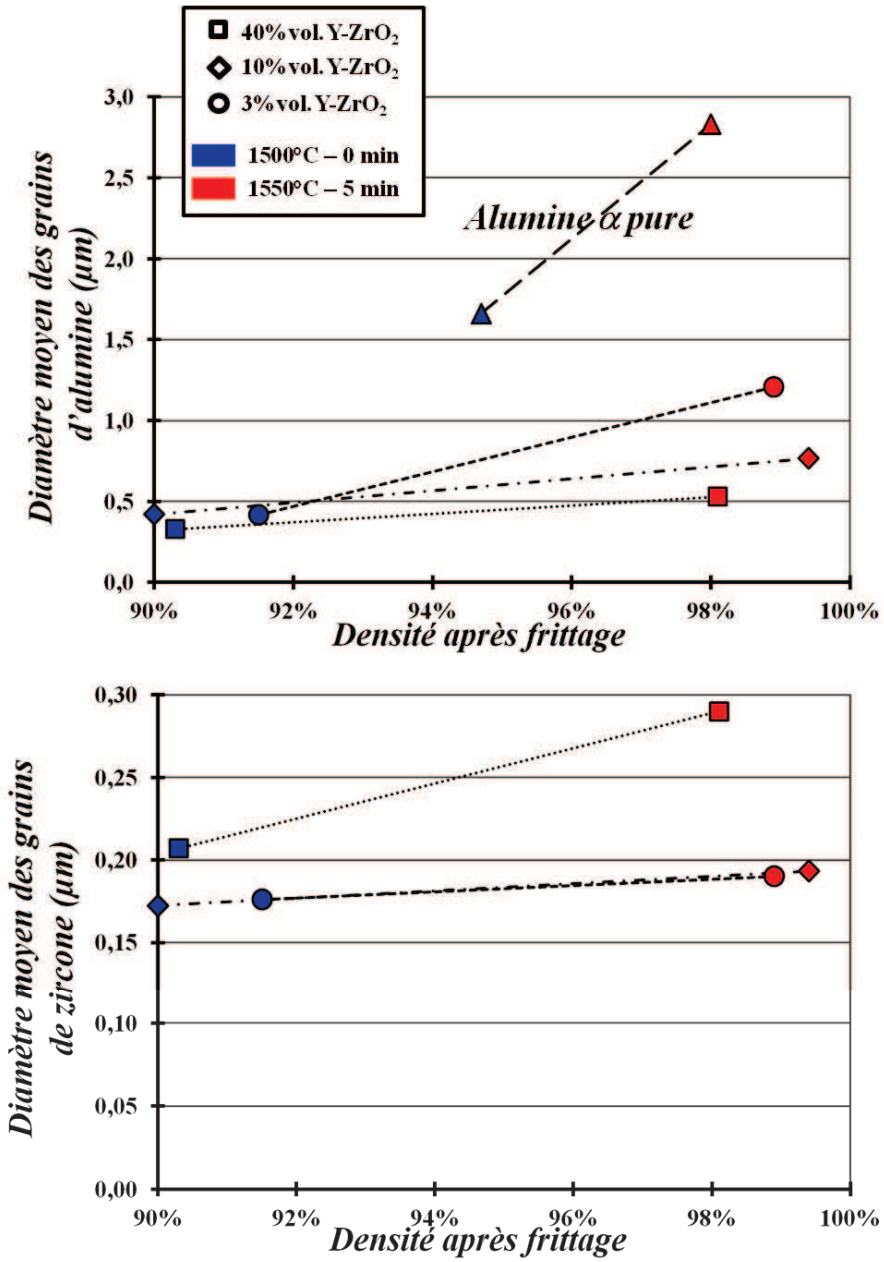


Figure C.I.7 : Taille de grains moyenne en fonction de la densité relative finale d'échantillons frittés conventionnellement à 25°C/min jusqu'à 1500°C sans palier et 1550°C avec un palier de 5 min : (haut) taille de grains de la phase alumine ; (bas) taille de grains de la phase zircone.

2. Energies d'activation apparentes pour le frittage

Des énergies d'activation apparentes pour le frittage des cinq compositions céramiques étudiées ont été déterminées par la méthode de Wang et Raj [WAN90], décrite en détails dans la partie B.II.2.b, en utilisant les données expérimentales obtenues à partir d'essais de frittage sous différentes vitesses de chauffage constantes, présentées dans le paragraphe précédent (Partie C.I.1).

Les diagrammes d'Arrhenius obtenus pour chacune des poudres sont présentés en annexe 3. Ceux-ci nous permettent, pour chaque poudre, de calculer l'énergie d'activation apparente pour le frittage à différents états d'avancement, c'est-à-dire pour différentes valeurs de la densité relative. Les énergies d'activation apparentes pour le frittage de nos poudres céramiques sont reportées sur la

Figure C.I.8 en fonction de la densité relative. Les énergies d'activation moyennes déduites de ces courbes sont quant à elles résumées dans le Tableau C.I.2.

La Figure C.I.8 met en évidence une valeur quasi constante de l'énergie d'activation dans le cas de l'alumine pure correspondant à une valeur moyenne de 490 ± 30 kJ/mol (Tableau C.I.2). La littérature annonce une valeur de 420 kJ/mol dans le cas d'un mécanisme de diffusion aux joints de grains des cations d'Al^{3+} [BER07a]. Ceci suggère donc la prédominance d'un seul mécanisme de frittage dans le cas de l'alumine α pure, à savoir la diffusion aux joints de grains.

Dans le cas de la zircone yttriée, la figure montre une importante variation de l'énergie d'activation dans la gamme de densité étudiée. La transition entre l'augmentation puis la diminution de l'énergie d'activation semble intervenir à la fin de l'épaulement, avant le pic principal observé, sur les courbes de vitesse de densification (Figure C.I.2). La littérature annonce des valeurs plus faibles dans le cas de la zircone yttriée, entre 935 KJ/mol à 73% et 310 kJ/mol à 90,9% [BER07b]. Les valeurs obtenues dans notre cas sont légèrement plus élevées mais pas incohérentes avec celles annoncées dans la littérature ; au-delà de 70% de densité, on observe également une diminution de l'E_a quand la densité relative augmente. Comme Bernard-Granger et Guizard [BER07b] et Mazaheri et al. [MAZ09], on peut supposer que plusieurs mécanismes gouverneraient la densification avec notamment, la formation initiale de défauts ponctuels (réaction d'interface) au début du frittage de ces matériaux à nanograins et la diffusion aux joints de grains dans un stade plus avancé et une taille de grains plus élevée.

Les composites à 40 et 10%vol. Y-ZrO_2 semblent présenter, comme l'alumine, une valeur assez constante de l'énergie d'activation sur toute la gamme de densités relatives étudiées. L'énergie d'activation moyenne déduites de ces données est sensiblement la même pour ces deux composites et semblent être comprises entre celle de l'alumine et de la zircone yttriée (Tableau C.I.2). La valeur moyenne obtenue, sensiblement la même pour les deux mélanges, est relativement proche de celle donnée par Wang et Raj [WAN91] ; de la même manière, Wang et Raj [WAN91] montrent que celle-ci est plus élevée que celle de l'alumine mais également que celle de la zircone contrairement à nos observations. Selon les auteurs [WAN91], la valeur plus élevée de l'énergie d'activation pour les composites peut expliquer le retard observé lors de la densification de composites Al_2O_3-ZrO_2 par rapport au comportement de l'alumine pure.

En ce qui concerne le composite à 3%vol. Y-ZrO_2 seulement, l'énergie d'activation calculée augmente de manière assez importante jusqu'à une densité relative de 65% avant de diminuer légèrement et de se stabiliser à une valeur proche de celle calculée pour les deux autres composites. L'énergie d'activation calculée pour une densité relative de 55% est proche de celle calculée dans le cas de l'alumine pure puis augmente progressivement. La transition entre les deux comportements semble avoir lieu aux environs de 65%, ce qui correspond à la densité à laquelle on a la transition entre les deux pics sur la courbe de vitesse de densification présentée sur la Figure C.I.5. La valeur de l'énergie d'activation proche de celle de l'alumine pure en début de frittage tendrait à confirmer l'hypothèse faite précédemment (Partie C.I.1) selon laquelle le premier pic observé sur la courbe de vitesse de densification sera attribuable à la poudre d'alumine α utilisée dans ces mélanges qui présente des traces d'alumine γ résiduelle (taille de grains très petite). Ensuite, la stabilisation de l'énergie d'activation vers une valeur proche de celle obtenue pour les composites semble également confirmer les observations faites précédemment (Partie C.I.1) suggérant un comportement proche au-delà de 70% de densité, quelque soit la composition (malgré une densification légèrement plus rapide dans le cas du composite à 3%vol. pouvant expliquer éventuellement la valeur légèrement plus faible de l'énergie d'activation). L'augmentation de la valeur de l'énergie d'activation entre 55 et 70% de

densité relative pourrait s'expliquer ainsi par un changement de mécanisme de frittage gouvernant la densification.

Toutefois, selon Wang et Raj [WAN90-WAN91], le mécanisme de frittage prédominant dans le cas des composites Al_2O_3-ZrO_2 au-delà de 65% de densité relative serait la diffusion aux joints de grains ou aux interfaces.

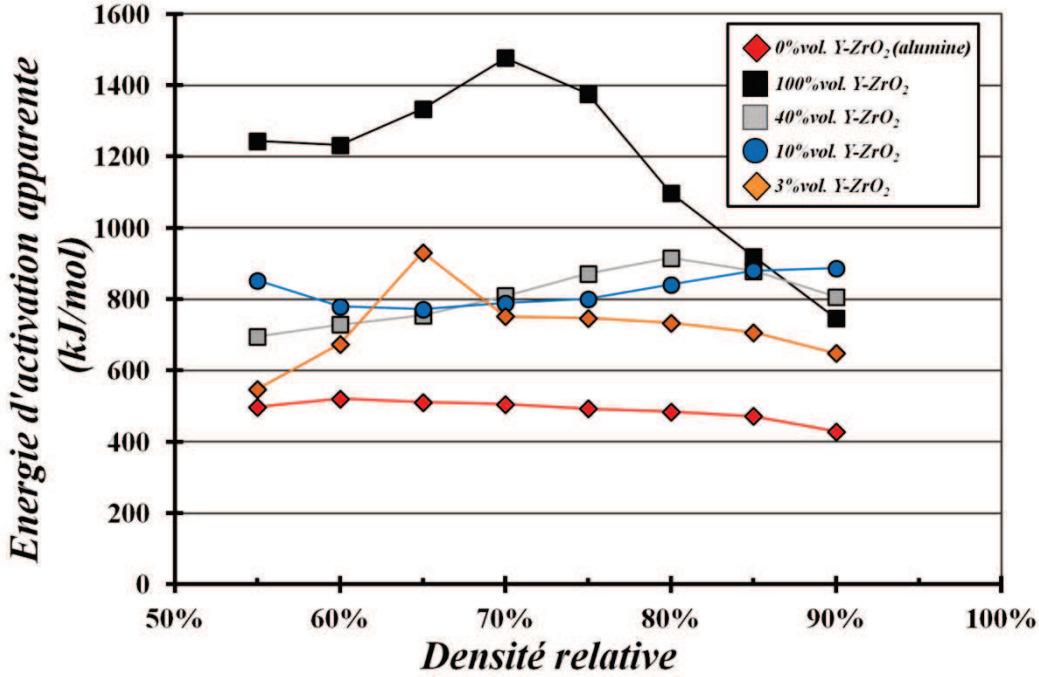


Figure C.I.8 : Energies d'activation apparentes pour le frittage en fonction de la densité relative pour l'alumine α, la zircone Y-TZP et les composites alumine-zircone à 40, 10 et 3%vol. Y-ZrO_2.

Tableau C.I.2 : Energie d'activation apparente moyenne pour le frittage des différentes compositions céramiques étudiées (obtenue à partir de la méthode de Wang et Raj [WAN90]).

Composition de la poudre	*Energie d'activation apparente moyenne (kJ/mol)*
0%vol. Y-ZrO_2 (alumine)	490 ± 30
100%vol. Y-ZrO_2	1180 ± 250
40%vol. Y-ZrO_2	810 ± 80
10%vol. Y-ZrO_2	830 ± 50
3%vol. Y-ZrO_2	720 ± 110

Pour résumer, l'étude dilatométrique des différentes poudres céramiques montre un retard évident du frittage lors de l'ajout de particules de zircone dans l'alumine, caractérisé par de plus hautes températures de frittage, et ce même pour de très faibles teneurs en zircone (3%vol. Y-ZrO_2). Cette étude souligne également un comportement en frittage relativement similaire entre les trois composites malgré des teneurs en zircone différentes (vitesse maximale de densification à des températures assez proches).

L'analyse microstructurale des échantillons après frittage conventionnel à 25°C/min a permis de mettre en évidence l'effet important de la teneur en zircone sur la croissance granulaire de l'alumine, quelque soit le pourcentage en zircone dans l'alumine. Comme attendu, plus la teneur en zircone est élevée, plus la taille moyenne des grains d'alumine diminue. Une teneur en zircone de 40%vol. Y-ZrO_2 conduit à un réseau interconnecté de chacune des phases contrairement à des teneurs plus faibles (notamment 10 et 3%vol. Y-ZrO_2).

La détermination de l'énergie d'activation apparente pour le frittage pour chacune des poudres a permis de confirmer certaines analyses basées sur les courbes de densification. L'alumine pure ainsi que les composites à 40 et 10%vol. Y-ZrO_2 présentent une valeur d'énergie d'activation apparente pour le frittage assez constante sur la gamme de densité relative étudiée. Le composite à 3%vol. présente quant à lui une valeur de l'énergie d'activation assez variable jusqu'à 65% de densité relative (mais proche de celle de l'alumine à 55% de densité relative) puis relativement constante par la suite et proche de celle calculée pour les deux autres mélanges. Cette observation semble venir confirmer les hypothèses avancées lors de l'analyse des courbes de densification : le comportement de ce composite est proche de celui de l'alumine pure pour de faibles densités relatives puis de celui des autres composites au-delà de 65% de densité, suggérant également des mécanismes de frittage différents gouvernant la densification.

Cette étude de comportement en frittage conventionnel, tant au niveau densification que microstructural, servira de référence par la suite pour l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus lors des expériences de frittage par micro-ondes.

II. Frittage par micro-ondes

1. Chauffage

a. Micro-ondes direct

Comme évoqué auparavant, l'alumine présente de faibles pertes diélectriques à basse température ne lui permettant pas d'être chauffée par une interaction directe avec les micro-ondes [GOL99-LEE99-RAJ11]. Afin de confirmer ces observations, nous avons réalisé plusieurs expériences de chauffage par micro-ondes, dans une configuration de chauffage direct (sans suscepteur externe), de la poudre d'alumine α pure (BMA15) : ces essais ont conduit dans tous les cas à une température maximale de 450°C environ, insuffisante pour le frittage de ce matériau. Des expériences micro-ondes ont alors été effectuées sur des composites alumine-zircone dont la teneur en zircone varie de 3 à 40%vol., afin d'évaluer l'effet sur le chauffage micro-ondes direct de la dispersion d'un matériau couplant en différentes proportions, dans une matrice à faibles pertes diélectriquesà basse température.

Les variations de la température, de la puissance dissipée dans la cavité et de la distance piston-échantillon, mesurées lors d'un chauffage par micro-ondes direct des mélanges à 3, 10 et 40%vol. Y-ZrO_2, sont présentées sur la Figure C.II.1, Figure C.II.2 et Figure C.II.3. La rampe de chauffage à 25°C/min est contrôlée manuellement en ajustant la position du piston court-circuit. La température de surface a été mesurée avec une caméra infra-rouge pour les mélanges à 40 et 10%vol. Y-ZrO_2 et par un pyromètre bichromatique infra-rouge pour le mélange à 3%vol. Y-ZrO_2 (cf. Partie B.II.5 pour plus de détails). La puissance incidente a été fixée à 1000 W pour le mélange à 3%vol. Y-ZrO_2 et à 500 W pour les mélanges à 10 et 40%vol. Y-ZrO_2 ; cette différence peut s'expliquer par la plus faible teneur en matériau couplant qui nécessitent donc une puissance plus élevée pour le chauffage.

Ces figures mettent en évidence une tendance assez proche pour l'évolution de la position du piston et de la puissance dissipée dans le cas des mélanges à 10 et 40%vol. Y-ZrO_2. Dans les deux cas, on distingue une zone un peu chaotique (variations importantes de la puissance dissipée et de la position du piston) entre 400 et 700°C, durant laquelle il est plus difficile de réguler la vitesse de chauffage, suivie d'une nette diminution de la puissance dissipée (accompagnée par le recul du piston) aux alentours de 700°C. La valeur de la puissance dissipée reste ensuite relativement constante jusqu'à 1200-1300°C avant d'augmenter à nouveau pour atteindre des températures de l'ordre de 1500°C. En dessous de 700°C, on observe des fluctuations significatives de la puissance dissipée qui peuvent s'expliquer par l'évolution des propriétés diélectriques des matériaux conduisant ensuite à un meilleur couplage avec les micro-ondes de la zircone d'une part et de l'alumine d'autre part [LEE99]. Ceci peut expliquer par la suite la nécessité de diminuer la puissance dissipée dans la cavité (en s'éloignant des conditions de résonance) du fait d'un meilleur couplage des matériaux avec les ondes électromagnétiques à plus haute température. Le palier observé ensuite peut être lié à un équilibre entre la puissance absorbée par l'échantillon et celle dissipée dans la cavité qui se compenseraient, conduisant ainsi à une valeur de la puissance réfléchie[1] constante ; ce palier peut également être lié à l'appareillage de mesure qui peut ne pas être assez précis pour pouvoir détecter l'infime variation de la puissance réfléchie[1] (précision : ± 10 W) car on peut voir que la position du piston varie quant à elle de manière minime. L'augmentation des pertes de chaleur lorsque la température dépasse une certaine valeur (environ 1300°C) et donc la nécessité de fournir plus d'énergie à l'échantillon pour permettre son chauffage peut expliquer les variations de la position du piston (se rapprochant ainsi de la résonance) et donc de l'augmentation de la puissance dissipée dans la cavité au-delà de 1300°C

[1] $P_{réfléchie}(mesurée) = P_{incidente}(imposée) - P_{dissipée\ dans\ la\ cavité}$

environ. La gamme de valeurs dans laquelle ces deux caractéristiques varient est néanmoins différente selon la teneur en zircone.

Le mélange à 3%vol. Y-ZrO_2 présente un comportement légèrement différent au niveau de la variation de la position du piston et de la puissance dissipée comparé aux deux autres mélanges. Il est plus délicat de contrôler la rampe de chauffage du fait d'emballements thermiques dès 700°C, comme dans le cas des deux autres mélanges, mais qui se prolongent jusqu'à 1500°C (variations importantes de la puissance dissipée). On peut voir également que la gamme de valeurs dans laquelle ces deux caractéristiques varient dans le cas de la 3%vol. Y-ZrO_2 est différente de celle observée pour les mélanges à 40 et 10%vol. Y-ZrO_2, comme on pouvait s'y attendre du fait d'une puissance incidente plus élevée (puissance incidente deux fois plus élevée pour la 3%vol. Y-ZrO_2).

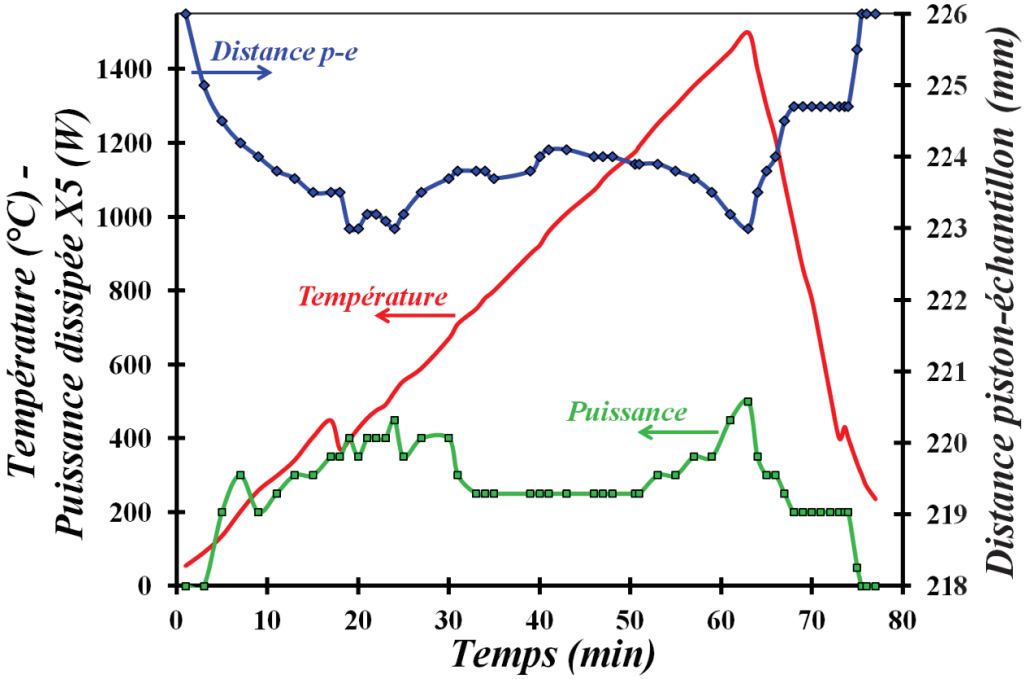


Figure C.II.1 : Chauffage par micro-ondes direct d'un mélange de poudres alumine-zircone à 40%vol. Y-ZrO_2 : température de surface de l'échantillon (caméra IR), puissance dissipée dans la cavité (puissance incidente 500 W) et distance piston-échantillon (p-e).

La Figure C.II.4 résume les variations de la puissance dissipée moyenne (entre 1000 et 1400°C, zone relativement stable) et de la distance piston-échantillon moyenne en fonction de la teneur en zircone dans l'alumine. Cette figure permet de souligner les observations faites précédemment concernant la gamme de valeurs dans laquelle ces caractéristiques varient. On peut voir que la puissance dissipée dans la cavité augmente avec la diminution de la teneur en zircone dans la matrice alumine, expliquant en partie la nécessité d'une puissance incidente plus élevée pour le mélange à 3%vol. Y-ZrO_2, et que par conséquent, la distance piston-échantillon diminue, permettant ainsi de se rapprocher des conditions de résonance. Ces observations suggèrent que les conditions de chauffage dépendent du matériau à chauffer et notamment de ces propriétés diélectriques, mettant en évidence une interaction différente des composites avec les micro-ondes selon la teneur en zircone.

L'ensemble de ces travaux réalisés dans une configuration de chauffage direct montre que seulement 3%vol. Y-ZrO_2 suffisent pour jouer le rôle de suscepteur interne, permettant ainsi de chauffer directement par micro-ondes une matrice à faibles pertes diélectriques (l'alumine) jusqu'à des températures suffisantes pour le frittage. Ces expériences montrent également que le chauffage direct est relativement difficile à contrôler du fait d'emballements thermiques accompagnant les variations

des propriétés diélectriques des matériaux avec la température. Pour cette dernière raison, il a été décidé de réaliser des expériences de chauffage en configuration dite hybride afin d'évaluer le comportement de ces composites et les possibilités de maitrise de la montée en température dans cette configuration.

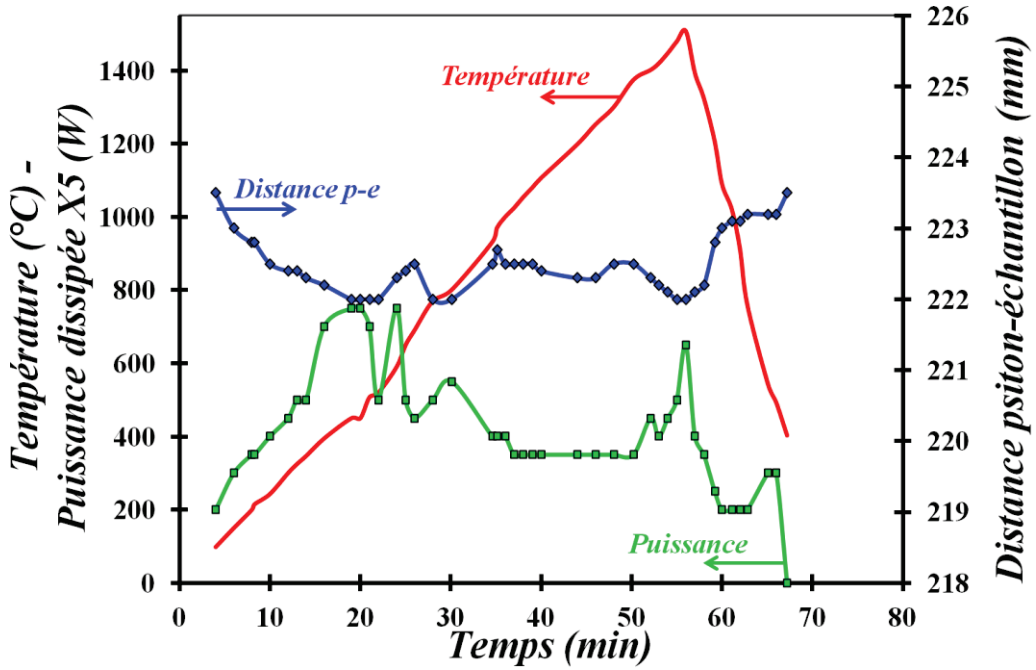


Figure C.II.2 : Chauffage par micro-ondes direct d'un mélange de poudres alumine-zircone à 10%vol. Y-ZrO_2 : température de surface de l'échantillon (caméra IR), puissance dissipée dans la cavité (puissance incidente 500 W) et distance piston-échantillon (p-e).

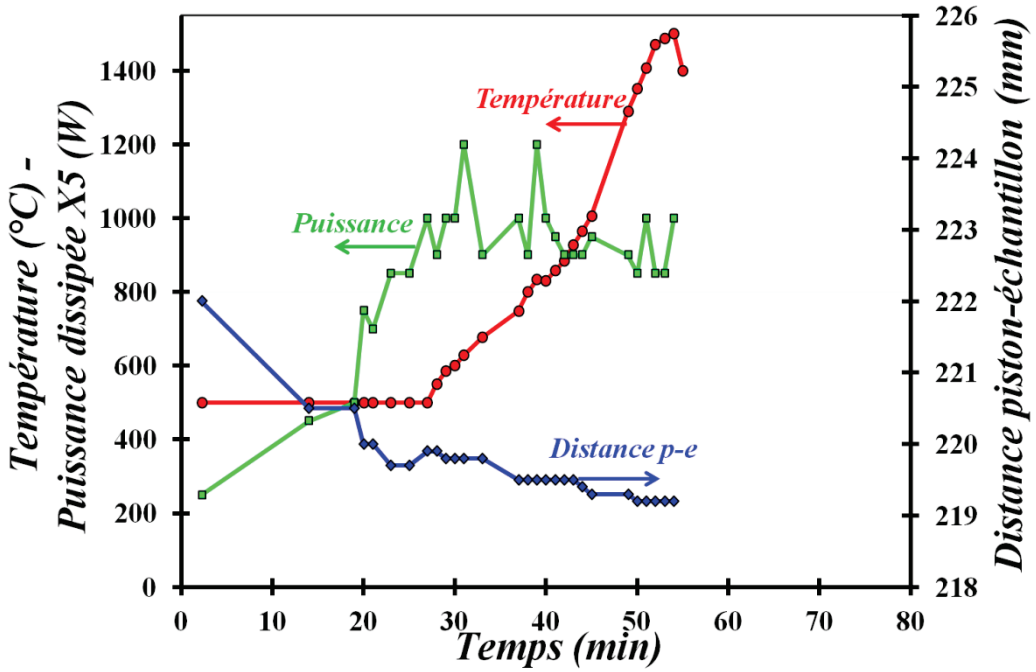


Figure C.II.3 : Chauffage par micro-ondes direct d'un mélange de poudres alumine-zircone à 3%vol. Y-ZrO_2 : température de surface de l'échantillon (pyromètre bichromatique IR), puissance dissipée dans la cavité (puissance incidente 1000 W) et distance piston-échantillon (p-e).

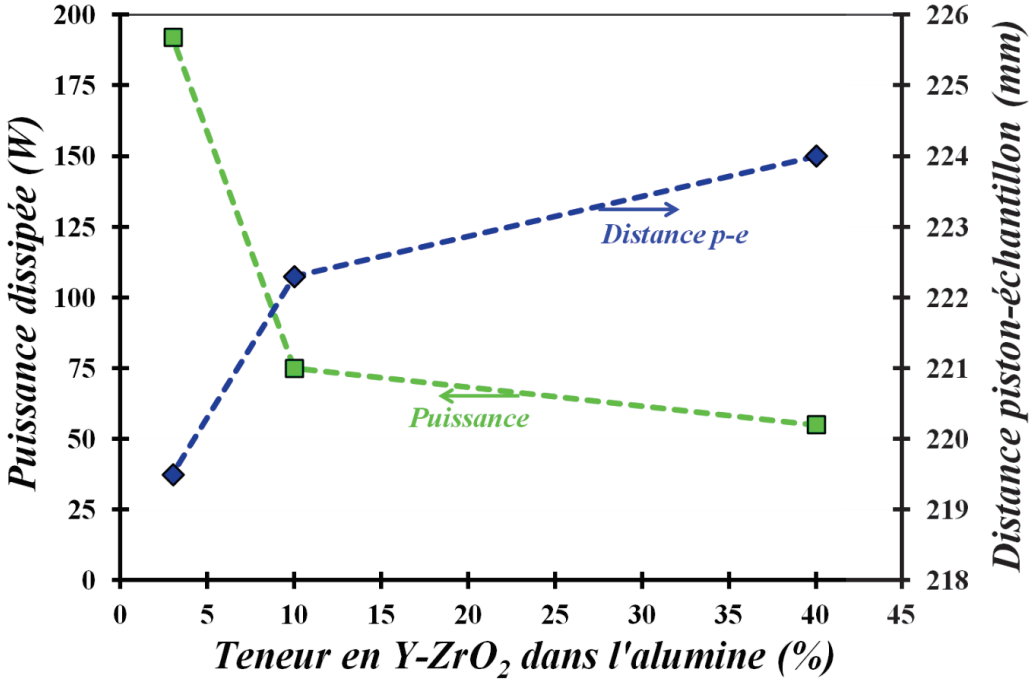


Figure C.II.4 : Chauffage micro-ondes direct des mélanges à 3, 10 et 40%vol. Y-ZrO$_2$: Puissance dissipée et distance piston-échantillon (p-e) moyennes entre 1000 et 1400°C (peu de variations de ces paramètres).

b. Micro-ondes hybride

Les expériences de frittage micro-ondes hybride (assisté par suscepteur) ont été réalisées à puissance incidente constante, 1000 W, à différentes vitesses de chauffage et jusqu'à différentes températures maximales. Pour toutes ces expériences, la mesure de température a été effectuée sur la surface supérieure des échantillons par un pyromètre bichromatique infra-rouge (cf. Partie B.II.5 pour plus de détails).

La Figure C.II.5 représente, à partir de données expérimentales, les cycles thermiques caractéristiques imposés lors des expériences de frittage micro-ondes hybride, quelque soit le mélange de poudres alumine-zircone. Cette figure met en évidence la possibilité, dans cette configuration, d'atteindre des températures suffisantes pour le frittage (> 1200°C) et de maitriser de manière relativement précise (pentes régulières) différentes vitesses de chauffage, de 25°C/min à 200°C/min, en jouant uniquement sur la position du piston court-circuit. On peut voir également qu'il est possible dans ces conditions de maintenir une température très élevée (1500°C) pendant un temps donné.

La Figure C.II.6 permet de comparer les variations de la température, de la distance piston-échantillon et de la puissance dissipée dans la cavité (données expérimentales) lors d'essais de chauffage micro-ondes hybride dans les mêmes conditions, pour une même vitesse de chauffage ciblée (25°C/min) sur chacun des trois mélanges de poudres étudiés. On peut voir que la configuration de chauffage hybride permet d'imposer de manière reproductible et relativement précise une vitesse de chauffage (courbes de température quasi superposées), quelle que soit la poudre chauffée. La figure montre également que l'évolution de la puissance dissipée dans la cavité et de la position du piston par rapport à l'échantillon ne varient presque pas d'un essai à l'autre, même pour des mélanges de poudres différents. Ces deux paramètres varient de manière régulière (pentes quasi linéaires) pendant toute la durée des essais. Ceci suggère que la variation de la position du piston pour chauffer l'ensemble échantillon/suscepteur, et donc de la puissance dissipée, seraient essentiellement liées au suscepteur entourant l'échantillon qui absorbe donc plus d'énergie électromagnétique que l'échantillon. Ceci

permet ainsi d'éviter les phénomènes d'emballement thermique observés lors d'un chauffage par micro-ondes direct.

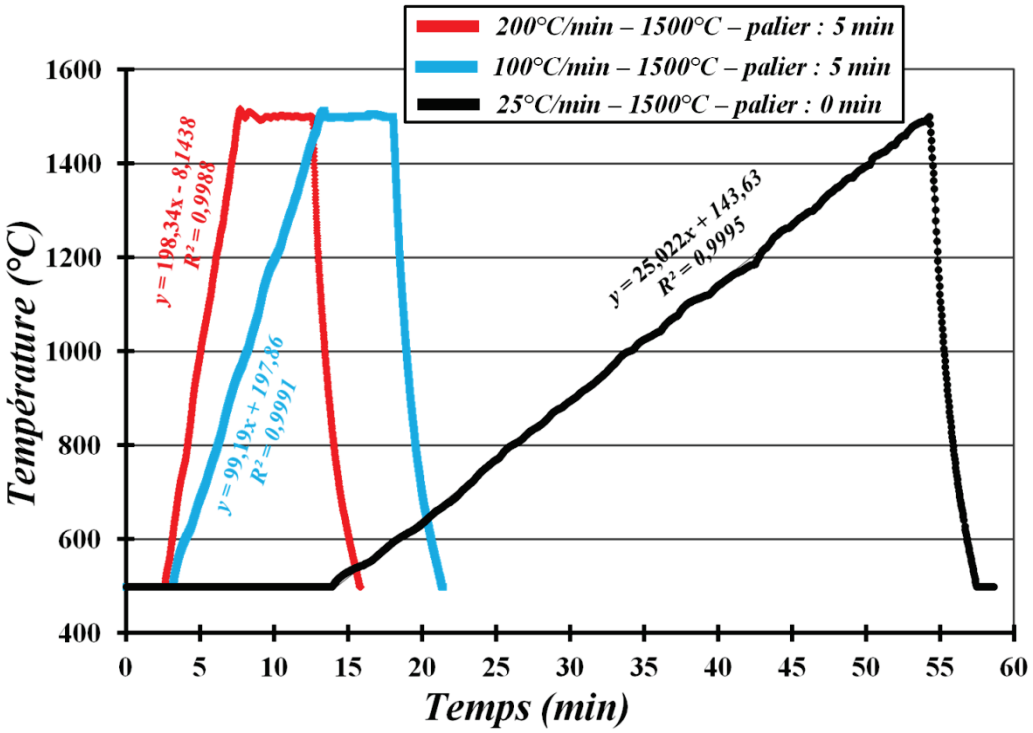


Figure C.II.5 : Cycles thermiques expérimentaux caractéristiques, lors des expériences de frittage par micro-ondes hybride des mélanges de poudres alumine-zircone (mesure par pyromètre bichromatique IR).

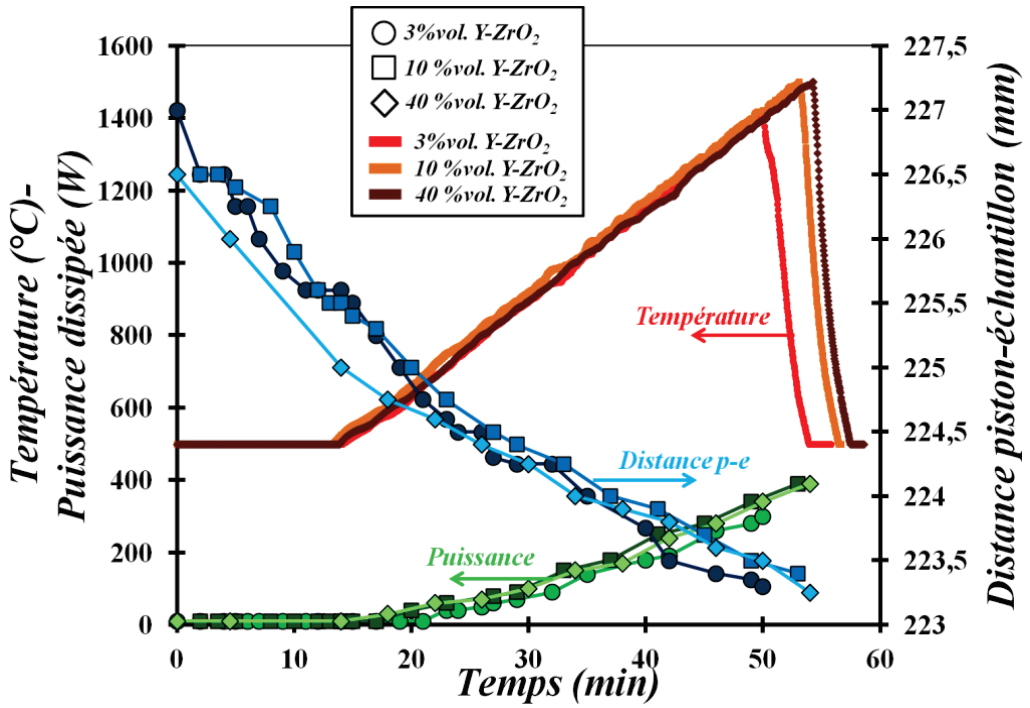


Figure C.II.6 : Chauffage micro-ondes hybride des trois poudres étudiées (3, 10 et 40%vol. Y-ZrO$_2$) à 25°C/min : température de surface (pyromètre bichromatique IR), distance piston-échantillon (p-e) et puissance dissipée dans la cavité.

c. Conclusion

L'ensemble des expériences de chauffage par micro-ondes, dans une configuration directe ou hybride, montre que cette technique est adaptée pour le frittage des mélanges alumine-zircone, puisqu'elle permet d'atteindre des températures suffisamment élevées (> 1200°C). Les essais réalisés sur les trois poudres en chauffage direct ont démontré que 3%vol. Y-ZrO_2 suffisent pour chauffer un matériau à faibles pertes diélectriques, l'alumine, jusqu'à des températures adaptées au frittage, jouant ainsi le rôle de suscepteur interne. Néanmoins, le chauffage par micro-ondes direct est difficile à maitriser du fait de phénomènes d'emballement thermique liés en partie à l'évolution des propriétés diélectriques des matériaux avec la température [CHA09a-LEE99]. L'étude du frittage par micro-ondes hybride a permis de mettre en évidence l'intérêt de cette configuration par rapport au chauffage micro-ondes direct. Cette configuration hybride permet d'imposer de manière assez précise la vitesse de chauffage (entre 25 et 200°C/min) et surtout de réaliser de manière reproductible différents cycles de frittage quelque soit le mélange de poudres étudié, les paramètres de réglage variant très peu d'une poudre à l'autre.

2. Densification

a. Micro-ondes direct

Pour étudier le comportement en densification, plusieurs expériences de frittage par micro-ondes direct ont donc été réalisées sur les mélanges alumine-zircone à 40 et 10%vol. Y-ZrO_2, à puissance constante (500 W) et à une vitesse de chauffage de 25°C/min en faisant varier la température de frittage maximale (1275 à 1500°C). La mesure de température a été effectuée pour ces essais via une caméra infra-rouge. Les expériences faites dans ces conditions sont résumées dans le Tableau C.II.1.

Tableau C.II.1 Résumé des expériences de frittage micro-ondes direct (25°C/min) de mélanges alumine-zircone à 10 et 40%vol. Y-ZrO_2 (mesure de température avec une caméra IR) :

Température maximale de frittage (°C)	Poudre à 10%vol. Y-ZrO_2	Poudre à 40%vol. Y-ZrO_2
1275	X	X
1300	X	
1325	X	
1350	X	X
1400		X
1420	X	
1500	X	X

Les courbes de densification obtenues lors d'un frittage conventionnel à 25°C/min pour les deux mélanges de poudres (40 et 10%vol. Y-ZrO_2) sont comparées avec les densités relatives des échantillons chauffés par micro-ondes à la même vitesse jusqu'à différentes températures sans palier sur la Figure C.II.7. Quelle que soit la teneur en zircone, une différence significative entre le chauffage conventionnel et par micro-ondes peut être observée. Il semble que le frittage par micro-ondes permette de diminuer les températures de frittage, que ce soit pour 10 ou 40%vol. de Y-ZrO_2 (Figure C.II.7) : pour une même densité relative finale (95% par exemple), la température nécessaire dans le cas d'un chauffage par micro-ondes est plus faible que celle requise lors d'un chauffage conventionnel, quelle que soit la composition du mélange. Cette accélération de la densification, qui correspond à une diminution des températures de frittage, a également été rapportée par Raj et al [RAJ11] et de nombreux autres auteurs [BRO03-DAS08-GOL99-KIM91-NIG96- SAM92-WAN06]. Raj et al [RAJ11] ont proposé que cet effet positif soit attribué à des pertes diélectriques plus élevées

aux joints de grains que dans le volume des grains. Ainsi, la température locale aux joints de grains pourrait être significativement plus élevée que la température moyenne de l'échantillon, conduisant à une vitesse plus élevée du transport par diffusion aux joints de grains et aux interfaces. On peut également noter que l'effet des micro-ondes semble plus prononcé (diminution plus forte des températures de frittage) quand la teneur en zircone est plus faible (Figure C.II.7) ; il est possible que cet effet soit lié à une densité de joints de grains Al_2O_3-Al_2O_3 plus élevée quand la teneur en zircone est plus faible.

Des expériences de frittage par micro-ondes direct ont également été effectuées sur le mélange à 3%vol. Y-ZrO_2 à puissance constante (1000 W) et à deux vitesses de chauffage jusqu'à 1500°C (température mesurée avec un pyromètre bichromatique infra-rouge). Une densification est observée, permettant de passer d'une densité à cru de 50% à une densité après frittage de 90% à 25°C/min et de 82% à 100°C/min, sans déformation anormale de l'échantillon (Figure C.II.8). Ceci confirme que seulement 3%vol. Y-ZrO_2 dans l'alumine suffisent pour atteindre des températures suffisantes pour la densification lors d'un chauffage par micro-ondes direct.

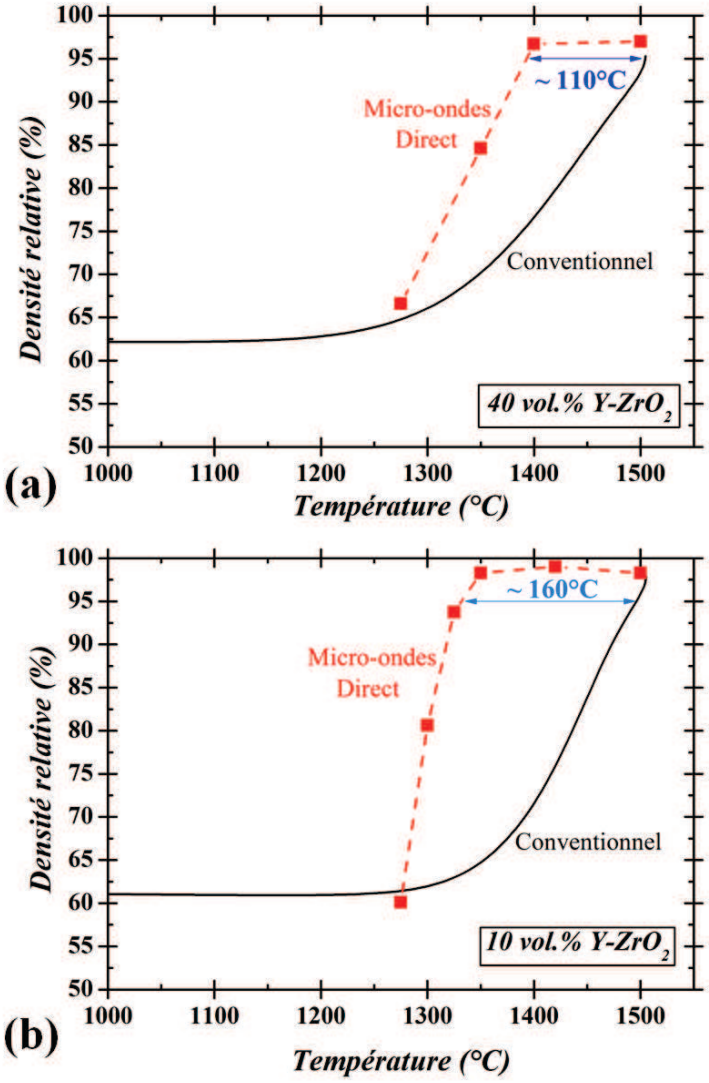


Figure C.II.7 : Densité relative finale de comprimés alumine-zircone frittés par micro-ondes direct à 25°C/min (mesures de température par caméra IR) : comparaison avec les courbes dilatométriques obtenues en frittage conventionnel pour la même vitesse de chauffage : (a) mélange à 40%vol. Y-ZrO_2 ; (b) mélange à 10%vol. Y-ZrO_2 (densité initale ≈ 60%).

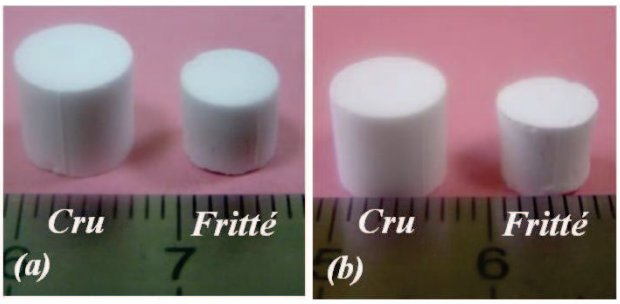


Figure C.II.8 : Comprimés d'alumine-zircone à 3%vol. Y-ZrO$_2$, avant et après frittage micro-ondes direct jusqu'à 1500°C à deux vitesses de chauffage : (a) 25°C/min ; (b) 100°C/min.

b. Micro-ondes hybride

Des expériences de frittage micro-ondes dans une configuration de chauffage hybride ont été réalisées sur les trois mélanges de poudres alumine-zircone, à puissance constante (1000 W) et à différentes vitesses de chauffage imposées jusqu'à différentes températures maximales sans palier (Tableau C.II.2). La mesure de température a été effectuée pour toutes ces expériences à la surface supérieure des échantillons via un pyromètre bichromatique infrarouge (cf. Partie B.II.5).

Tableau C.II.2 Résumé des expériences de frittage par micro-ondes hybride (assisté par suscepteur : poudre SiC-6H) effectuées sur chacun des trois mélanges alumine-zircone.

Température maximale (°C)	Vitesse de chauffage (°C/min)	Temps de maintien à T_{max}. (min)
1300	**25**	0
1400	**25**	0
1500	**25**	0
1300	**100**	0
1400	**100**	0
1500	**100**	0
1500	**100**	**5**
1500	**200**	**5**

Comme dans le cas du chauffage micro-ondes direct (densité à cru d'environ 62 %) et pour les mélanges à 40 et 10%vol. Y-ZrO$_2$, les densités obtenues lors d'un chauffage micro-ondes hybride à 25°C/min sont comparées à la courbe de densification obtenue lors d'un frittage conventionnel à la même vitesse de montée en température (densité à cru d'environ à 50%- Figure C.II.9).

Quelle que soit la teneur en zircone, une différence significative entre le chauffage conventionnel et par micro-ondes hybride peut être observée. Comme dans le cas d'un chauffage par micro-ondes direct, il semble que le frittage par micro-ondes permette de diminuer significativement les températures de frittage, que ce soit à 10 ou 40%vol. Y-ZrO$_2$ (Figure C.II.9). Le chauffage par micro-ondes hybride semble donc également entrainer une accélération de la densification. Inversement à l'observation faite lors d'un chauffage micro-ondes direct, l'effet des micro-ondes apparait lors d'un chauffage hybride plus prononcé quand la teneur en zircone est plus élevée (Figure C.II.9). Cette observation laisse supposer que les micro-ondes aient un effet différent sur les mécanismes de frittage en fonction de la configuration de chauffage.

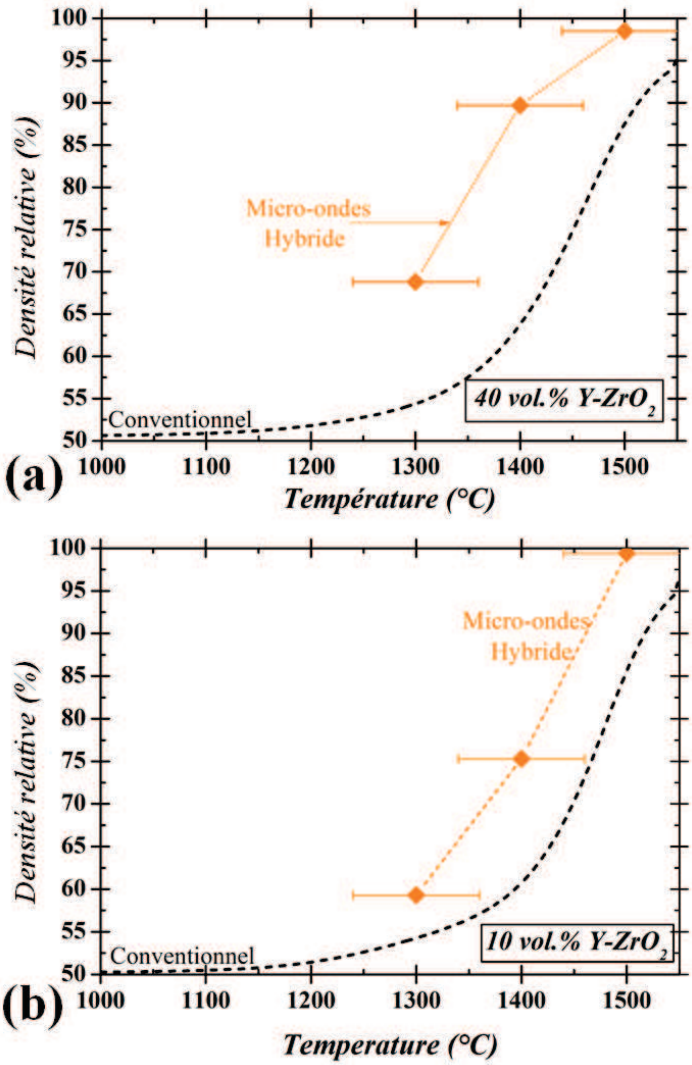


Figure C.II.9 : Densification de comprimés alumine-zircone frittés en micro-ondes hybride à 25°C/min (mesure de température par pyromètre bichromatique IR – densité initiale : 50%) et en micro-ondes direct (mesure de température par camera IR – densité initiale : 62 %) Comparaison avec les courbes dilatométriques correspondantes en frittage conventionnel : (a) 40%vol. Y-ZrO$_2$; (b) 10%vol. Y-ZrO$_2$.

c. Effet du cycle thermique en chauffage hybride

L'effet de la vitesse de chauffage sur la densification du mélange à 40%vol. de Y-ZrO$_2$ par micro-ondes hybride a été comparé à la densification lors d'un chauffage conventionnel à 25°C/min (Figure C.II.10). Comme précédemment (Figure C.II.9 (a)), on peut voir que pour une même vitesse de chauffage (25°C/min), le chauffage par micro-ondes hybride fait diminuer de manière significative les températures de frittage pour une même densité relative (Figure C.II.10 (a)) : par exemple à 90% de densité, la température de frittage nécessaire dans le cas d'un chauffage micro-ondes hybride est abaissée d'environ 100°C par rapport au chauffage conventionnel. Cette diminution va dans le sens de l'effet favorable des micro-ondes sur le frittage du mélange alumine-zircone à 40%vol. Y-ZrO$_2$, également rapporté par Samuels et al. [SAM92] et d'autres auteurs [PAR91-TRA00] pour d'autres teneurs en ZrO$_2$.

Les expériences à 100°C/min montrent que, malgré une vitesse de chauffage quatre fois plus élevée que lors d'un chauffage conventionnel à 25°C/min, le chauffage par micro-ondes permet d'obtenir une densité plus élevée qu'en conventionnel pour une même température. Les micro-ondes

permettent donc d'atteindre des densités plus élevées qu'en conventionnel pour une même température tout en réduisant la durée des cycles de frittage. En chauffage hybride les densités obtenues pour une même température à 100°C/min sont plus faibles qu'à 25°C/min, ce qui peut s'expliquer, comme pour le frittage conventionnel, par le temps réduit laissé aux mécanismes pour agir.

La Figure C.II.10 (b) montre l'effet d'un palier à haute température (1500°C) lors d'un frittage par micro-ondes hybride à vitesse de chauffage élevée (100 et 200°C/min). Un palier de 5 min à 1500°C après un chauffage à 100°C/min permet d'augmenter de manière significative la densité finale de l'échantillon jusqu'à une valeur proche de la densité théorique ; pendant le palier la densité relative passe de 93 à 99%. De même, après un chauffage hybride très rapide (200°C/min 8 fois plus rapide qu'en conventionnel), un palier de 5 min à 1500°C permet d'obtenir une densité d'environ 99%. La montée très rapide suivie d'un court palier permet ainsi d'obtenir une densité de 99% en environ 15 minutes au lieu d'une heure pour un cycle à 25°C/min.

Pour résumer, les expériences de frittage par micro-ondes hybride réalisées sur le composite à 40%vol. Y-ZrO_2 montrent que, quelle que soit la vitesse de chauffage (25 et 100°C/min), les micro-ondes permettent de diminuer les températures de frittage pour une même densité par rapport au frittage conventionnel à 25°C/min. Des densités élevées, proches de 99%, peuvent être atteintes en frittage micro-ondes hybride à 25°C/min sans palier ou pour des vitesses de chauffage élevées (100 et 200°C/min) par un palier à 1500°C, ce qui permet de réduire considérablement le temps de cycle : 15 min contre plus d'une heure en conventionnel.

Les mêmes observations peuvent être faites pour la poudre à 10%vol. Y-ZrO_2 lors d'un chauffage micro-ondes hybride à 25°C/min (Figure C.II.11 (a)). Pour une densité finale d'environ 75%, la température nécessaire dans le cas d'un chauffage par micro-ondes hybride est d'environ 70°C inférieure à celle nécessaire lors d'un chauffage conventionnel. Cette diminution de la température de frittage est un peu plus faible que pour le composite à 40%vol. Y-ZrO_2, mais les micro-ondes contribuent néanmoins toujours à une accélération de la densification. D'après la littérature, l'effet moins marqué des micro-ondes dans le cas du composite à 10%vol. Y-ZrO_2 peut être lié au fait que la teneur en matériau à faibles pertes diélectriques est plus élevée [MEN08-WAN06] ; toutefois, nous verrons que pour le composite à 3%vol. de zircone, l'écart est à nouveau plus marqué contrairement à ce qu'on aurait pu attendre d'après la littérature.
De même que pour le mélange à 40%vol. Y-ZrO_2, les expériences micro-ondes hybride réalisées à 100°C/min montrent, que malgré une vitesse de chauffage 4 fois plus élevée qu'en conventionnel, la densité obtenue pour une température donnée est plus élevée que celle atteinte en conventionnel à 25°C/min.

Comme dans le cas de la poudre à 40%vol. Y-ZrO_2, les densités finales obtenues par micro-ondes hybride à 100°C/min sont légèrement décalées vers les hautes températures par rapport à celles obtenues à 25°C/min. Toutefois, cet écart observé entre les deux vitesses de chauffage est ici très faible, même si il s'accentue lorsque la température augmente. Cette observation confirme l'intérêt du chauffage micro-ondes comme technique de chauffage ultra-rapide permettant d'obtenir des densités élevées (et même plus élevées qu'en conventionnel) tout en réduisant significativement les temps de cycle thermiques.

Un palier de 5 min à 1500°C après un chauffage à 100°C/min (Figure C.II.11 (b)) permet également d'augmenter la densité relative de manière significative jusqu'à une densité d'environ 99% (avant palier : 94% environ). De même que pour le mélange à 40%vol. Y-ZrO_2, une rampe de 200°C/min jusqu'à 1500°C suivie d'un palier de 5 min permet d'atteindre encore plus rapidement une densité relative d'environ 99% (Figure C.II.11(b)).

Pour synthétiser, les expériences de frittage par micro-ondes hybride effectuées sur le composite à 10%vol. Y-ZrO_2 montrent, comme dans le cas du composite à 40%vol. Y-ZrO_2, que quelle que soit la vitesse de chauffage imposée (25 ou 100°C/min) les micro-ondes contribuent à diminuer les températures de frittage pour une même densité finale par rapport au frittage conventionnel à 25°C/min. Les résultats de ces expériences ont également mis en évidence la possibilité d'obtenir des densités proches de la densité théorique (et plus élevée qu'en frittage conventionnel à 25°C/min) pour des vitesses de chauffage très élevées (100 et 200°C/min) jusqu'à 1500°C grâce à un palier de 5 min, permettant de réduire très significativement les cycles de frittage.

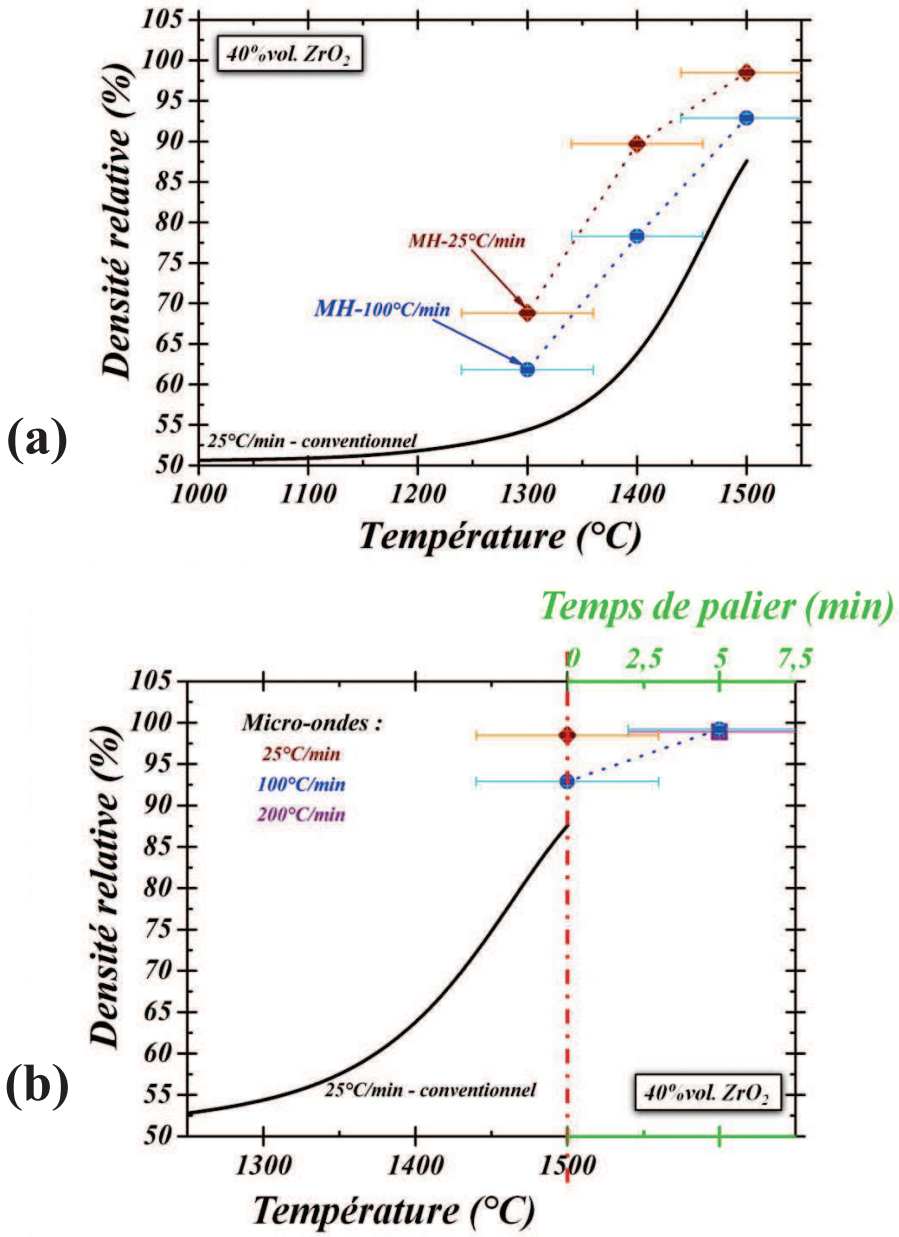


Figure C.II.10 : Densité finale des composites alumine-zircone à 40%vol. Y-ZrO_2 en fonction de la température maximale pour le frittage conventionnel (25°C/min) et par micro-ondes hybride (MWH –25, 100 et 200°C/min – pyromètre IR) : (a) effet de la vitesse de chauffage ; (b) effet du palier en température.

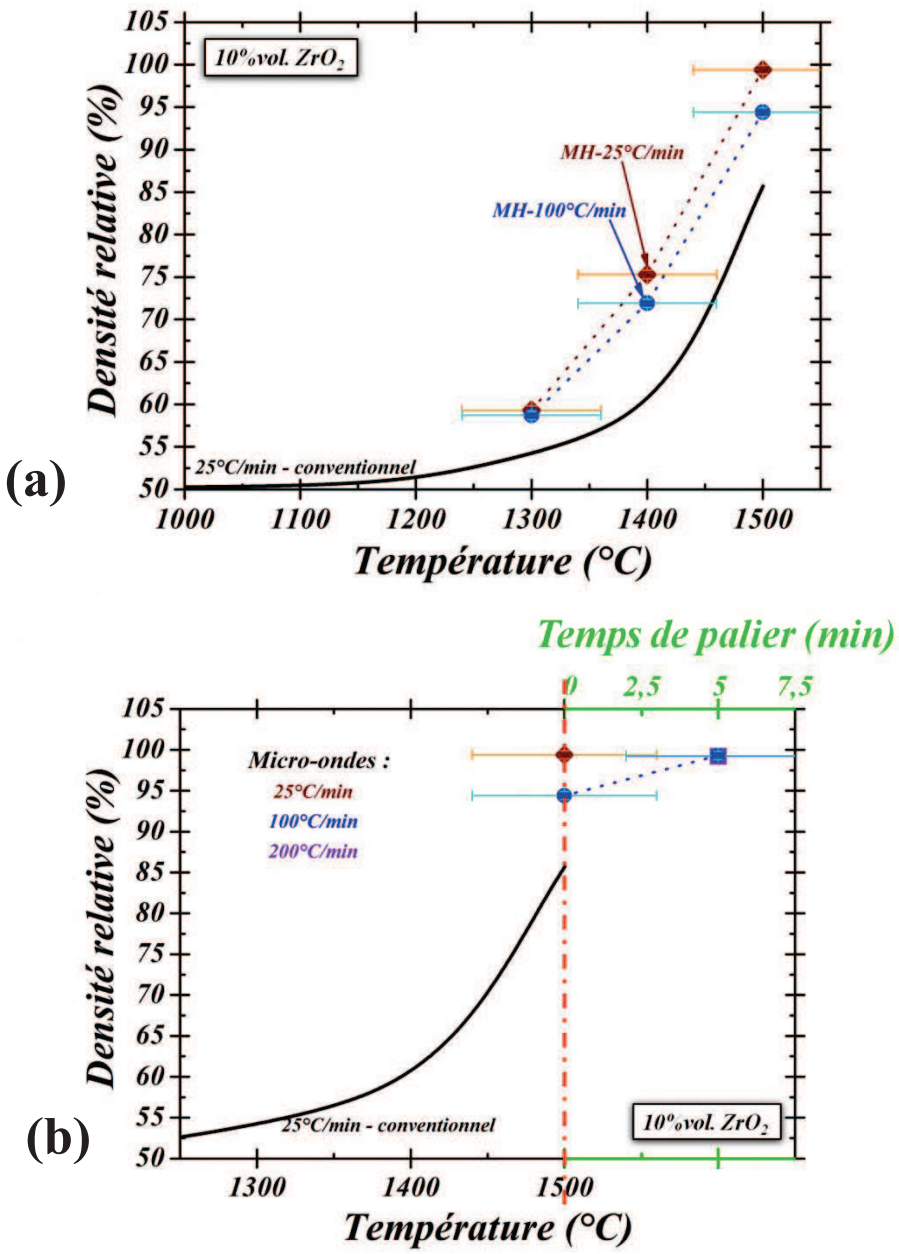


Figure C.II.11 : Densité finale des composites alumine-zircone à 10%vol. Y-ZrO_2 en fonction de la température maximale pour le frittage conventionnel (25°C/min) et par micro-ondes hybride (MWH – 25, 100 et 200°C/min – pyromètre IR) : (a) effet de la vitesse de chauffage ; (b) effet du palier en température.

Quelque soit le cycle thermique imposé en chauffage micro-ondes hybride (25, 100 ou 200°C/min avec ou sans palier), les mêmes observations que pour les mélanges à 40 et 10%vol. Y-ZrO_2 peuvent être faites pour le composite à seulement 3%vol. Y-ZrO_2.

Comme pour le composite à 10%vol. Y-ZrO_2, l'écart observé entre 25 et 100°C/min est très faible : la densité obtenue à 100°C/min est inférieure de quelques pourcents (2 à 4%) seulement à celle obtenue à 25°C/min. Même si la vitesse de chauffage est multipliée par un facteur 4, la densité obtenue ne diminue que de quelques pourcents ; ceci renforce donc également l'intérêt des vitesses de chauffage ultra-rapides (diminution significative des temps de cycle thermique).

Comme précédemment, le palier à haute température après un chauffage rapide permet d'accroitre de manière significative la densité et d'atteindre des densités proches de 100% en très peu de temps (Figure C.II.12 (b)).

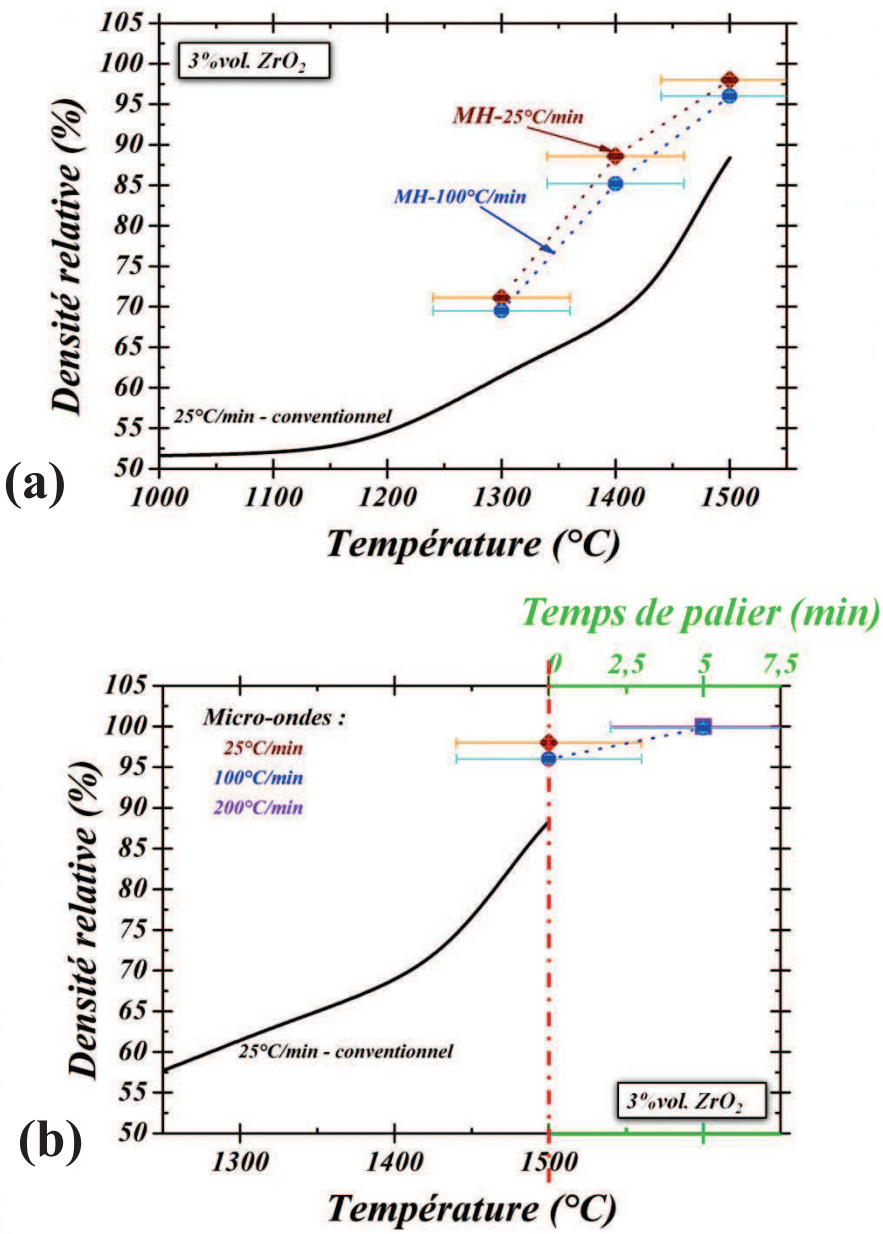


Figure C.II.12 : Densité finale des composites alumine-zircone à 3%vol. Y-ZrO_2 en fonction de la température maximale de frittage en conventionnel (25°C/min) et en micro-ondes hybride (MWH – 25, 100 et 200°C/min – pyromètre IR) : (a) effet de la vitesse de chauffage ; (b) effet du palier en température.

d. Conclusion

L'ensemble des expériences de frittage micro-ondes direct et hybride menées sur les trois mélanges met en évidence un effet favorable des micro-ondes sur la densification. En effet, quelle que soit la vitesse de chauffage, les densités obtenues en micro-ondes sont plus élevées que celle obtenue en conventionnel à 25°C/min pour une même température. L'effet des micro-ondes sur la densification est toutefois différent d'un composite à l'autre (écart avec la courbe de densification en conventionnel plus ou moins marqué). L'effet micro-ondes serait donc particulièrement marqué pour les stades I et II du frittage pendant lesquels la croissance granulaire peut être considérée comme très faible si ce n'est nulle.

Les expériences ont également montré que des vitesses de chauffage rapides (100 et 200°C/min) en micro-ondes hybride suivies d'un palier de 5 min à 1500°C permettent d'atteindre des densités relatives proches de 100% en des temps très courts.

Il semblerait également que la configuration de chauffage ait une influence sur le comportement des composites en termes de densification ; cette observation peut suggérer un effet différent des micro-ondes sur les mécanismes de frittage suivant la configuration de chauffage, directe ou hybride.

3. Microstructures

a. *Effet de la configuration de chauffage à 25°C/min*

La Figure C.II.13 présente les microstructures obtenues pour les échantillons alumine-zircone à 40%vol. Y-ZrO_2. Cette figure montre que la taille de grains observée dans la partie supérieure des échantillons frittés est peu différente entre les deux procédés. Si on compare les microstructures obtenues dans la hauteur des échantillons, on peut voir que dans le cas de l'échantillon fritté conventionnellement, les microstructures obtenues à cœur et dans la partie supérieure sont quasi identiques alors que dans le cas de l'échantillon fritté par micro-ondes, la taille de grains (alumine et zircone) à cœur de l'échantillon est plus élevée que dans la partie supérieure. Le chauffage par micro-ondes direct conduit ici à un gradient de microstructure. Nous reviendrons sur ce point un peu plus tard.

Les microstructures obtenues pour les échantillons à 10%vol. Y-ZrO_2 sont présentées sur la Figure C.II.14. L'observation ne permet pas ici de détecter de gradient de taille de grains, quelle que soit la technique de chauffage. Néanmoins, on peut voir que l'échantillon fritté par micro-ondes présente une taille de grains plus élevée que celui fritté conventionnellement malgré une densité peu différente entre les deux échantillons.

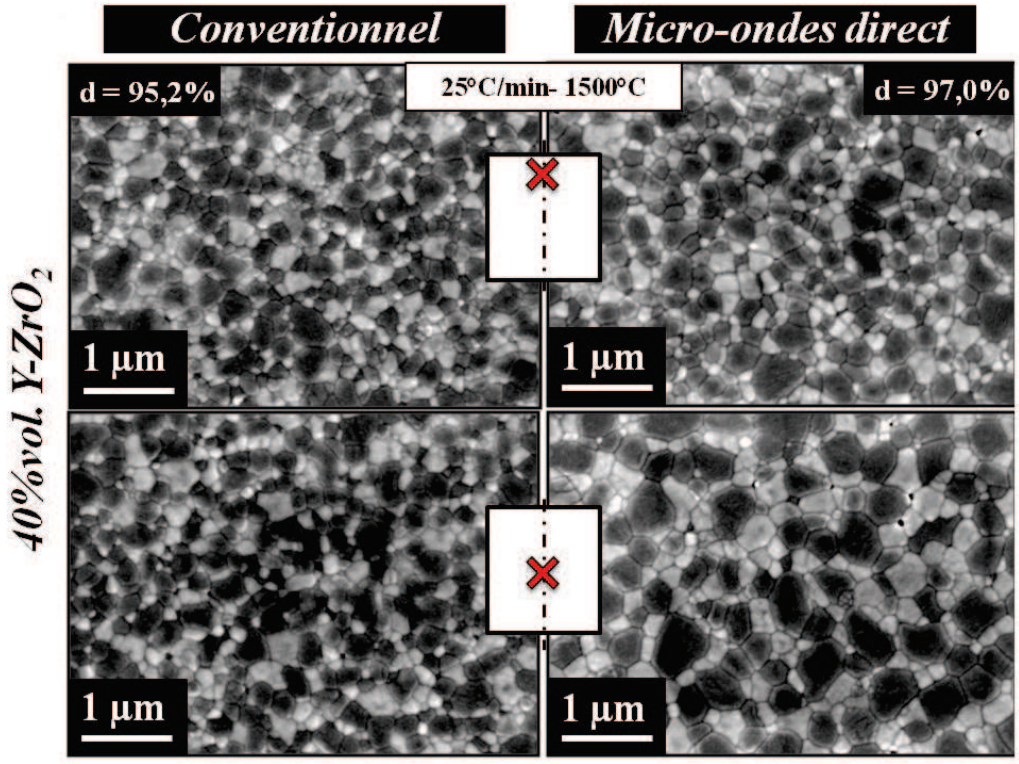


Figure C.II.13 : Mélanges alumine-zircone à 40%vol. Y-ZrO_2 frittés à 25°C/min jusqu'à 1500°C (caméra IR) : microstructures dans la partie supérieure et au centre des échantillons.

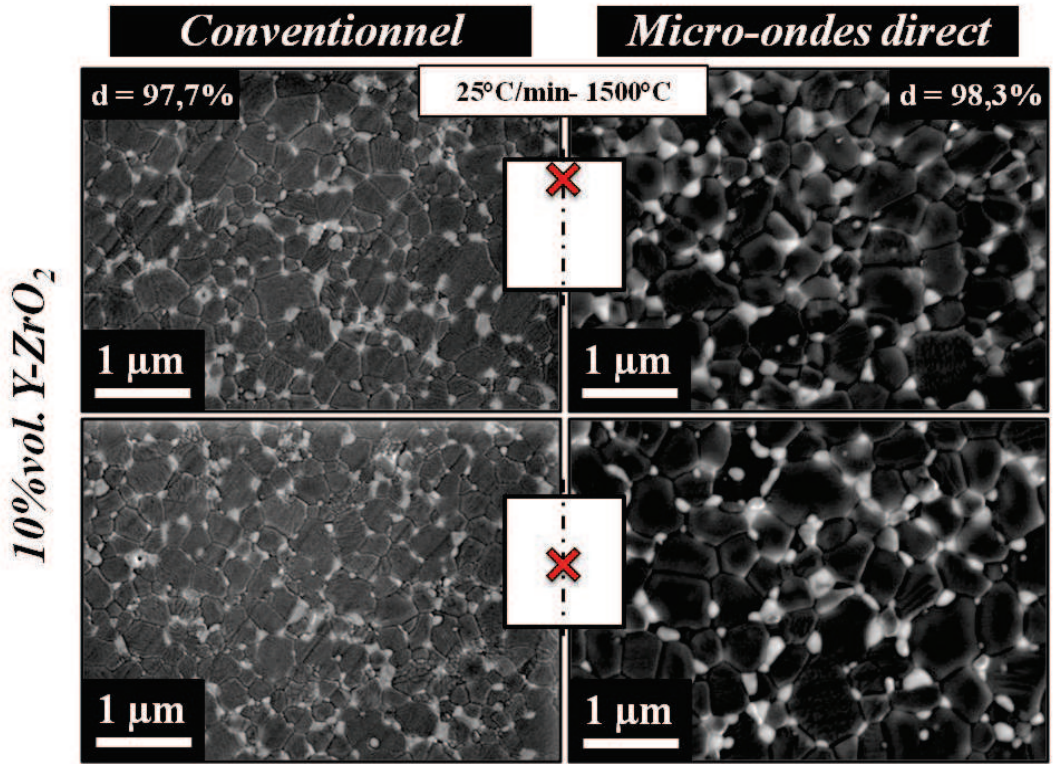


Figure C.II.14 : Mélanges alumine-zircone à 10%vol. Y-ZrO_2 frittés à 25°C/min jusqu'à 1500°C (caméra IR) : microstructures dans la partie supérieure et au centre des échantillons.

La Figure C.II.15 représente la taille de grains (alumine et zircone) dans les échantillons à 40%vol. Y-ZrO_2, frittés conventionnellement et par micro-ondes direct, pour trois positions le long de l'axe de l'échantillon. La taille de grains des deux phases (alumine et zircone) mesurée dans la partie supérieure de l'échantillon fritté par micro-ondes est identique (aux erreurs de mesure près) à celle mesurée dans la partie supérieure de celui fritté conventionnellement. La taille de grains le long de l'échantillon obtenu par frittage conventionnel est relativement constante alors qu'elle varie en fonction de la hauteur pour l'échantillon fritté par micro-ondes. Plus précisément, la taille de grains de l'échantillon fritté par micro-ondes est quasi constante entre le milieu et la partie inférieure de l'échantillon et diminue vers la surface supérieure de l'échantillon. Ce gradient de taille de grains peut être lié à un gradient thermique. Le trou dans la partie supérieure du matériau isolant nécessaire pour la mesure de température peut conduire à des pertes thermiques (Partie B.II.3) et ainsi être responsable des gradients thermiques dans le comprimé au cours du chauffage ; ceci suggère donc que la température mesurée à la surface lors d'essais de chauffage par micro-ondes sous-estime la température à cœur. Ce type de gradient microstructural, dû à des gradients thermiques, a été souligné précédemment par Mizuno et al. [MIZ04] et Travisky et al. [TRA00].

Ce raisonnement permet d'expliquer le gradient de taille de grains observé dans le composite à 40%vol. Y-ZrO_2 fritté par micro-ondes direct mais il est surprenant que ce gradient ne s'observe pas dans le cas du composite à 10%vol. Y-ZrO_2 (Figure C.II.16). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cela : la première est liée à l'accélération de la densification observée plus importante que dans le cas du composite à 40%vol. Y-ZrO_2 permettant d'atteindre une densité relative proche de 100% dès 1300°C et pouvant être à l'origine d'une meilleure homogénéisation de la température et donc de la taille de grains ; la seconde suppose des propriétés thermiques différentes entre les deux composites (conduction de la chaleur meilleure dans le composite à plus faible teneur en Y-ZrO_2).

La taille de grains plus élevée observée dans le cas des échantillons frittés par micro-ondes direct peut être expliquée en partie par deux éléments principaux.

Le premier est lié à la température de l'échantillon plus élevée que la température de surface mesurée comme le suggère le gradient de taille de grains.

Le second élément est lié à la comparaison des courbes de densification obtenues en frittage micro-ondes direct et conventionnel (Figure C.II.7) révélant une accélération de la densification. On peut ainsi supposer que la densification plus rapide laisse plus de temps au grossissement de grains dans la dernière étape du frittage.

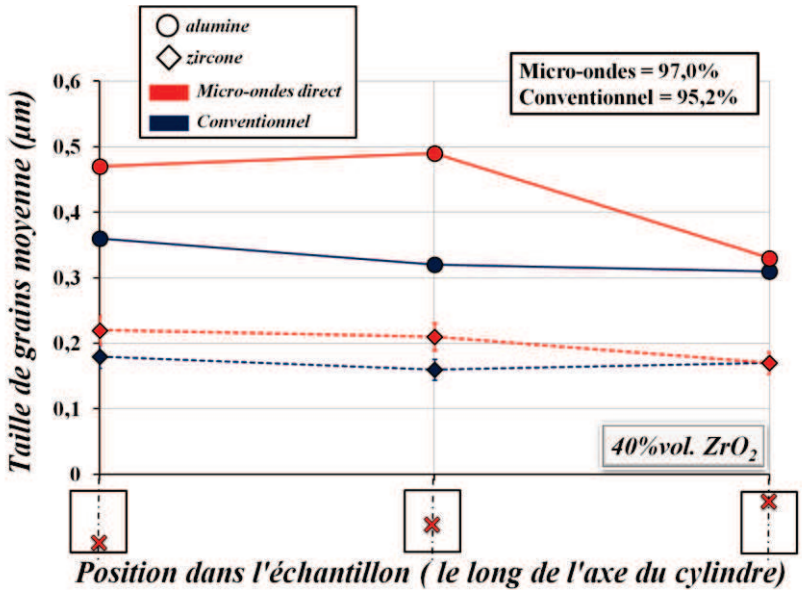


Figure C.II.15 : Taille de grains moyenne, pour les phases alumine et zircone, après frittage conventionnel et par micro-ondes direct à 25°C/min jusqu'à 1500°C pour le mélange à 40%vol. Y-ZrO_2.

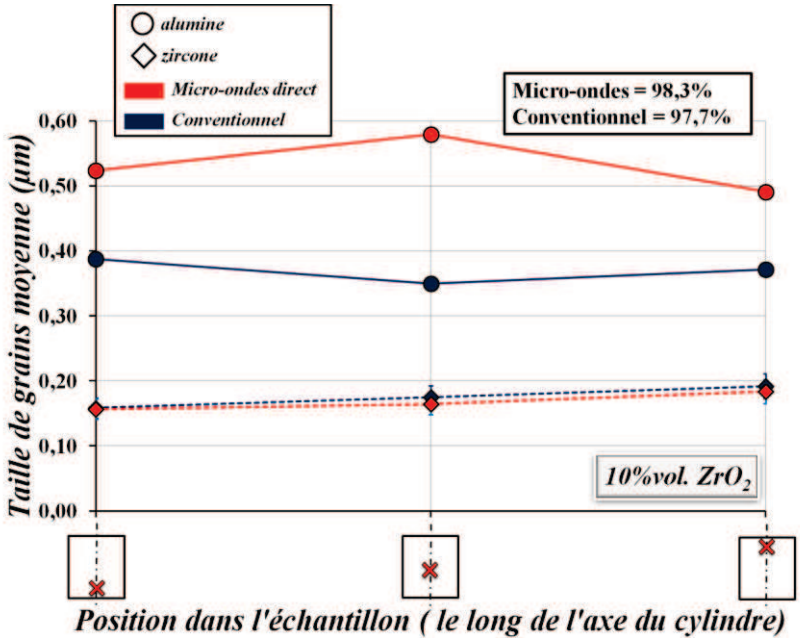


Figure C.II.16 : Taille de grains moyenne, pour les phases alumine et zircone, après frittage conventionnel et par micro-ondes direct à 25°C/min jusqu'à 1500°C pour le mélange à 10%vol. Y-ZrO_2.

La Figure C.II.17 et la Figure C.II.18 permettent de comparer les microstructures obtenues après frittage micro-ondes direct et hybride à 25°C/min jusqu'à 1500°C.

Les microstructures de l'échantillon à 40%vol. Y-ZrO_2 fritté par micro-ondes direct révèlent un gradient de taille de grains plus marqué que celles de l'échantillon obtenu par micro-ondes hybride dans les mêmes conditions (Figure C.II.17). L'échantillon obtenu en hybride semble présenter une taille de grains plus élevée, notamment en ce qui concerne la zircone (grains clairs) mais aussi une densité relative plus élevée.

Pour le mélange à 10%vol. Y-ZrO_2 (Figure C.II.18), quelle que soit la configuration de chauffage, on n'observe pas de gradient de taille de grains dans la hauteur des échantillons. Comme précédemment, il semblerait que le chauffage hybride conduise à une taille de grains plus élevée (notamment pour l'alumine, phase sombre) mais également à une densité relative plus élevée.

Le changement de configuration de chauffage entraine de légères différences en termes de microstructures obtenues après frittage, notamment l'absence d'un gradient de taille de grains significatif (point abordé à nouveau plus loin) et une densité plus élevée en hybride pour les mêmes conditions de frittage. Les différences observées peuvent être éventuellement liées aussi au changement de la technique de mesure de température (caméra IR et pyromètre bichromatique, cf. Partie B.II.5) entre les deux séries d'essais (températures réelles légèrement différentes).

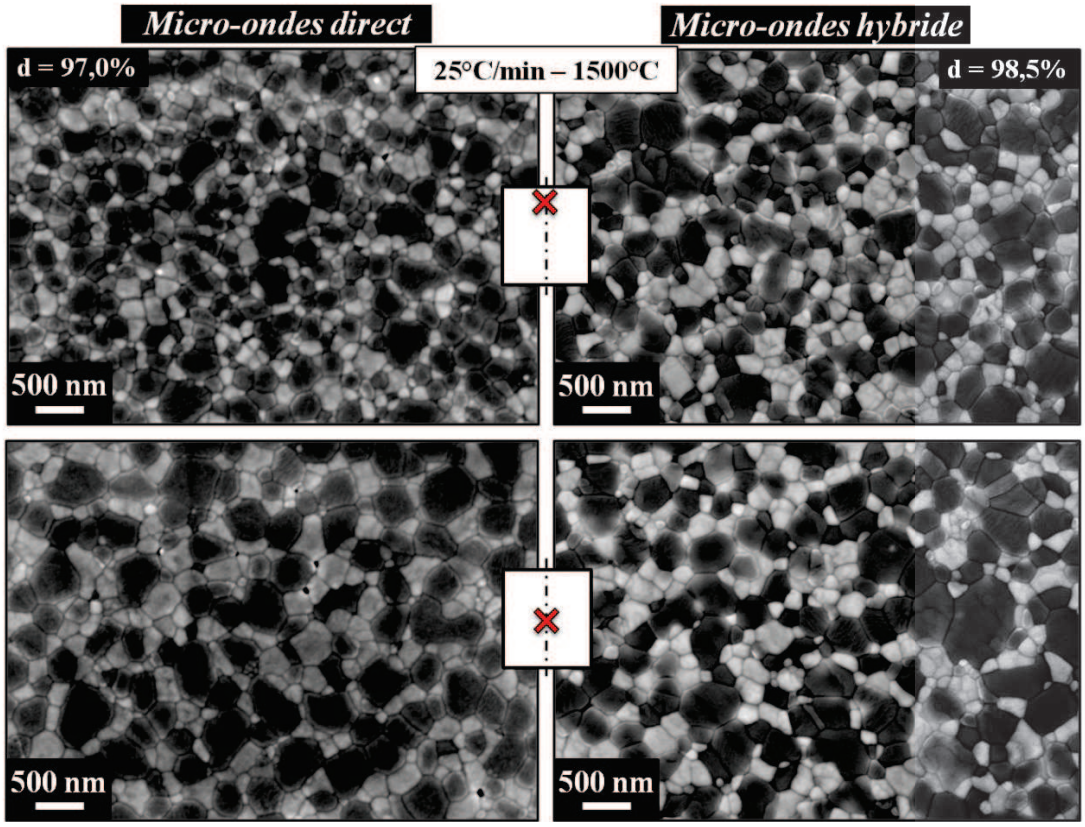


Figure C.II.17 : Mélange à 40%vol. Y-ZrO_2 : comparaison des microstructures obtenues en chauffage direct et hybride, en haut et au cœur de l'échantillon (mesures de température avec un pyromètre IR).

La Figure C.II.19 présente les tailles de grains de l'alumine et de la zircone mesurées en fonction de la position sur l'axe vertical des échantillons, à 40%vol. Y-ZrO_2, après frittage conventionnel et par micro-ondes hybride à 25°C/min. Cette figure montre que les variations de la taille de grains en fonction de la position selon l'axe vertical de l'échantillon fritté par micro-ondes ne sont plus significatives par comparaison avec les fluctuations observées pour l'échantillon fritté conventionnellement et considéré homogène. On peut supposer que ces fluctuations sont dues aux

incertitudes de mesure et donc que les échantillons sont homogènes en termes de tailles de grains. Quelle que soit la technique de chauffage, la taille de grains de l'alumine est légèrement plus élevée que celle de la zircone, comme on pouvait s'y attendre compte tenu de la taille de grains moyenne initiale des poudres d'Al_2O_3 (~110 nm) et de ZrO_2 (~31 nm) constituant le mélange. Quelle que soit la position dans l'échantillon et la phase considérée (Al_2O_3 ou ZrO_2), la taille de grains obtenue après frittage micro-ondes hybride est plus élevée ; néanmoins, pour les mêmes conditions de chauffage, la densité atteinte après frittage micro-ondes hybride (98,5%) est beaucoup plus élevée que celle obtenue en conventionnel (90,3%), ce qui peut expliquer la taille de grains plus élevée observée.

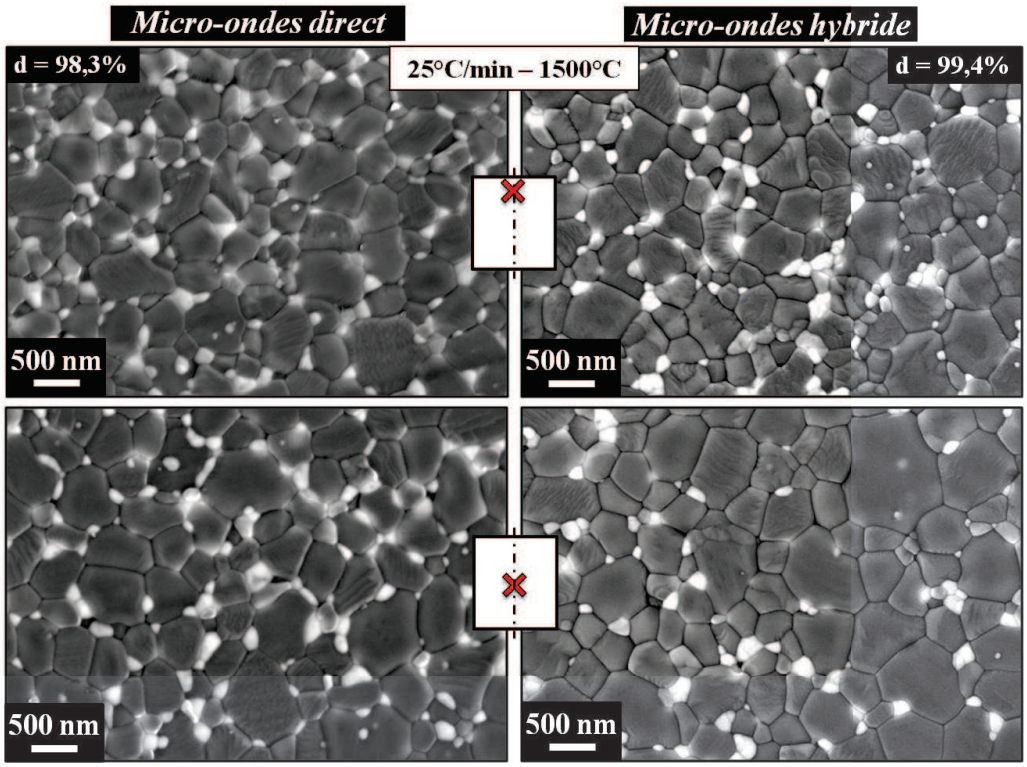


Figure C.II.18 : Mélange à 10%vol. Y-ZrO_2 : comparaison des microstructures obtenues en chauffage direct et hybride, en haut et au cœur de l'échantillon (mesures de température avec un pyromètre IR).

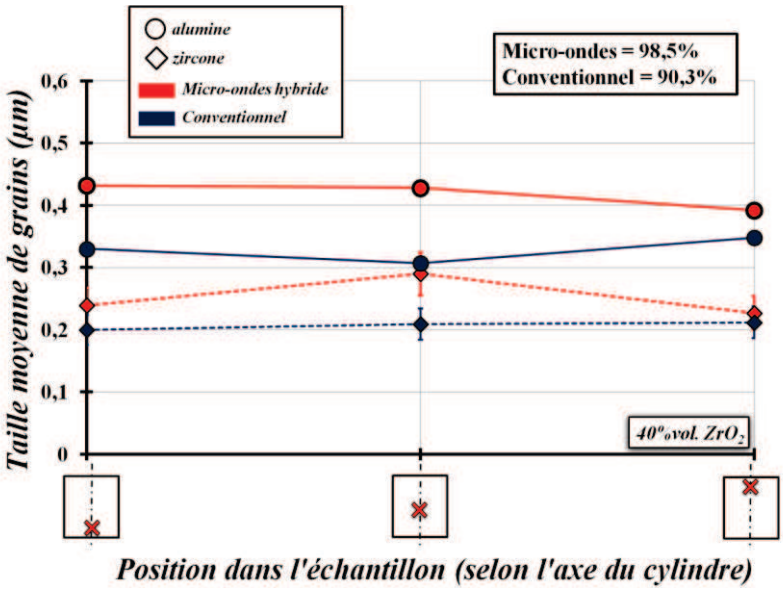


Figure C.II.19 : Mesures de la taille de grains dans les échantillons d'alumine-zircone à 40%vol. Y-ZrO_2 frittés conventionnellement et par micro-ondes hybride (mesure de température avec un pyromètre IR).

Le même type de mesures a été réalisé sur des échantillons, à 10%vol. et 3%vol. Y-ZrO_2 (Figure C.II.20 et Figure C.II.21). Comme précédemment, les échantillons frittés conventionnellement présentent une taille de grains (alumine et zircone) qui varie peu selon l'axe du comprimé (échantillon homogène). Cet échantillon étant notre référence en termes d'homogénéité, comme précédemment, on peut supposer que les variations de la taille de grains (alumine et zircone) dans la hauteur des échantillons à 10 et 3%vol. Y-ZrO_2 frittés par micro-ondes hybride sont acceptables et peuvent être en partie dues aux erreurs de mesures. De même, comme pour le mélange à 40%vol. Y-ZrO_2, quelle que soit la technique de chauffage et la composition, la taille de grains de l'alumine est nettement plus élevée que celle de la zircone. Ces figures montrent également que la taille de grains de la zircone varie très peu avec la fraction volumique de Y-ZrO_2 et de la technique de chauffage (dans la marge d'erreurs de mesure). A l'inverse, la taille de grains de l'alumine varie de manière significative en fonction de la composition et du chauffage ; de même que pour le mélange à 40%vol. Y-ZrO_2, la densité obtenue après frittage micro-ondes hybride est beaucoup plus élevée que celle obtenue en conventionnel, ce qui peut expliquer cette taille de grains plus élevée (état de frittage plus avancé en micro-ondes). La faible variation de la taille de grains de zircone peut être expliquée par la faible teneur en zircone dans la matrice alumine ; le réseau de zircone n'étant pas interconnecté pour ces compositions (3 et 10%vol. Y-ZrO_2), la croissance de grains est limitée puisque la zircone et l'alumine sont mutuellement insolubles.

Pour résumer, ces trois figures semblent indiquer que le chauffage par micro-ondes hybride ne conduit à aucune variation significative de la taille de grains dans la hauteur des échantillons frittés compte tenu de celle observée pour l'échantillon fritté conventionnellement. Pour la suite de l'étude des microstructures, on se basera donc sur la taille de grains moyenne dans les échantillons frittés pour les comparer entre eux.

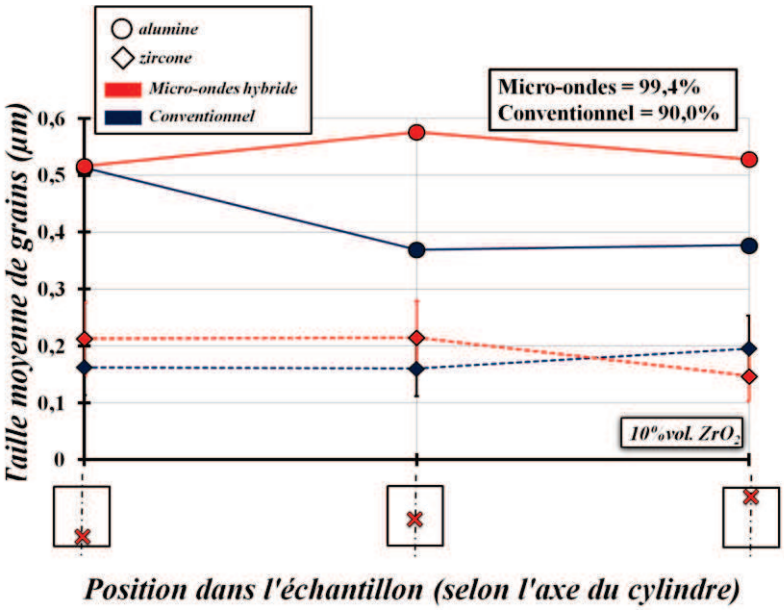


Figure C.II.20 : Mesures de la taille de grains dans les échantillons d'alumine-zircone à 10%vol. Y-ZrO_2 frittés conventionnellement et par micro-ondes hybride (mesure de température avec un pyromètre IR).

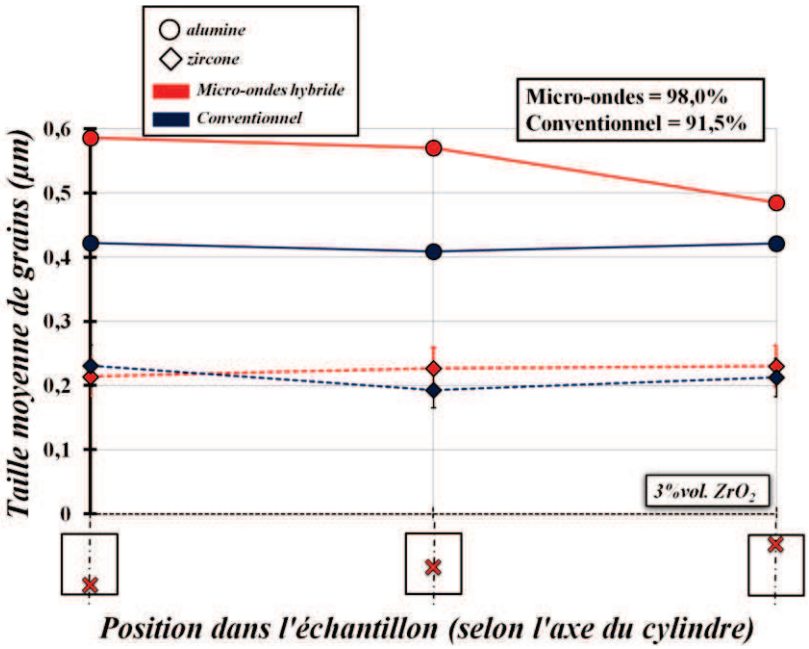


Figure C.II.21 : Mesures de la taille de grains dans les échantillons d'alumine-zircone à 3%vol. Y-ZrO_2 frittés conventionnellement et par micro-ondes hybride (mesure de température avec un pyromètre IR).

b. ***Effet de la vitesse de chauffage en micro-ondes***

Les Figures C.II.22 à C.II.24 permettent de confirmer l'absence de gradient de taille de grains significatif dans la hauteur des échantillons frittés par micro-ondes hybride, quelle que soit la vitesse de chauffage et la composition. L'échantillon fritté dans un four conventionnel étant notre référence en termes d'homogénéité, on peut supposer que les fluctuations observées dans la hauteur des échantillons sont dues, comme pour l'échantillon obtenu en conventionnel (courbes bleu foncé), aux incertitudes de mesure.

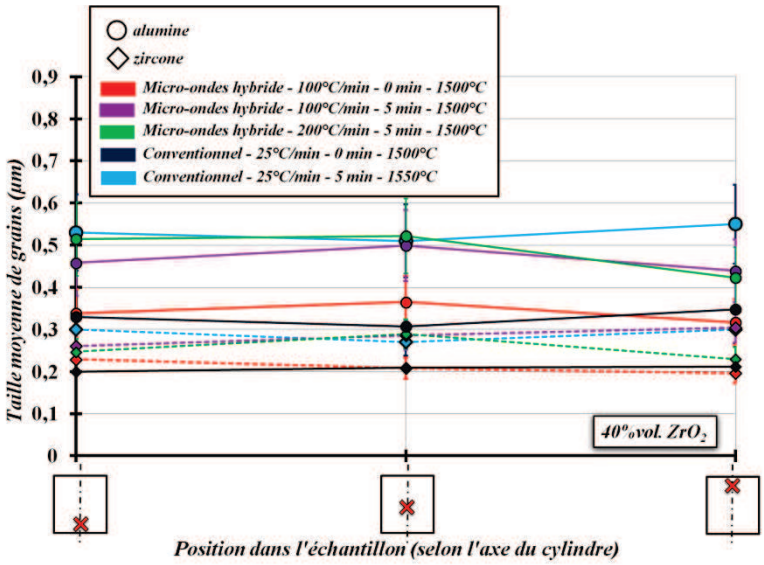


Figure C.II.22 : Mesures de la taille de grains dans les échantillons d'alumine-zircone à 40%vol. Y-ZrO_2 frittés conventionnellement et par micro-ondes hybride dans différentes conditions (mesure de la température avec un pyromètre IR).

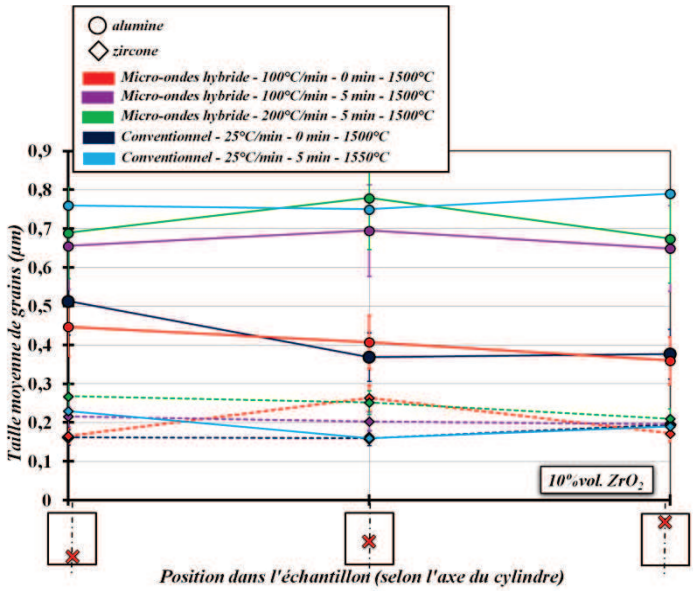


Figure C.II.23 : Mesures de la taille de grains dans les échantillons d'alumine-zircone à 10%vol. Y-ZrO_2 frittés conventionnellement et par micro-ondes hybride dans différentes conditions (mesure de la température avec un pyromètre IR).

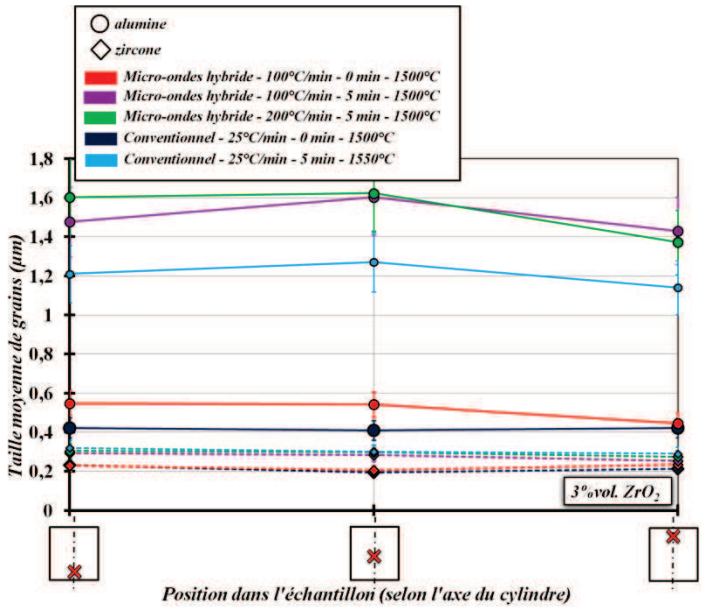


Figure C.II.24 : Mesures de la taille de grains dans les échantillons d'alumine-zircone à 3%vol. Y-ZrO_2 frittés conventionnellement et par micro-ondes hybride dans différentes conditions (mesure de la température avec un pyromètre IR).

La Figure C.II.25 et la Figure C.II.26 permettent de comparer dans un premier temps les microstructures obtenues à cœur des échantillons conventionnellement à 25°C/min et par micro-ondes hybride à 25, 100 et 200°C/min pour des températures maximales de frittage variables et différents temps de palier.

La Figure C.II.25 permet de voir l'effet du procédé de chauffage et de la vitesse de chauffage sur la microstructure des échantillons alumine-zircone (40, 10 et 3%vol. Y-ZrO_2). Comme attendu et observé déjà en frittage conventionnel (Partie C.I), la teneur en zircone influe sur la taille de grains de l'alumine après frittage : pour un même procédé et les mêmes conditions de frittage, plus la teneur en zircone est élevée, plus la taille de grains de l'alumine est faible [CAS05].

Si on s'intéresse au composite à 40%vol. Y-ZrO_2, on peut voir que pour les mêmes conditions de frittage (vitesse de chauffage, 25°C/min et température de frittage, 1500°C) le chauffage par micro-ondes semble conduire à une taille de grains plus élevée que le chauffage conventionnel. Cette observation est aussi vraie pour les composites à 10 et 3%vol. Y-ZrO_2. Toutefois, il faut noter que la densité relative des échantillons frittés par micro-ondes est nettement plus élevée que celle des échantillons frittés conventionnellement ; ceci pourrait expliquer la taille de grains plus élevée en frittage micro-ondes.

Si on compare les microstructures obtenues après frittage conventionnel à 25°C/min et par micro-ondes à 100°C/min, jusqu'à 1500°C, pour le composite à 40%vol. Y-ZrO_2, il semble que les deux procédés conduisent à des tailles de grains (alumine et zircone) peu différentes, mais très légèrement plus élevées avec un chauffage par micro-ondes. Cette observation est également vraie pour le composite à 10%vol. Y-ZrO_2. Dans les deux cas, cette taille de grains très légèrement plus élevée peut également être liée en partie à une densité après frittage légèrement plus élevée en micro-ondes malgré la vitesse de chauffage quatre fois plus élevée. Dans le cas du composite à 3%vol. Y-ZrO_2, la comparaison des microstructures obtenues après frittage conventionnel à 25°C/min et micro-ondes à 100°C/min à 1500°C semble montrer que la taille de grains de l'alumine est plus élevée lors d'un chauffage micro-ondes. Néanmoins, la densité obtenue après chauffage micro-ondes à 100°C/min (96%) est nettement plus élevée que celle obtenue en conventionnel (91,5%), ce qui peut expliquer comme auparavant la taille de grains plus élevée.

La comparaison des microstructures obtenues en frittage par micro-ondes hybride à 25 et 100°C/min met en évidence une taille de grains plus élevée à 25°C/min, notamment pour l'alumine. Comme dans le cas d'un frittage conventionnel, on peut supposer que cela est du à l'augmentation de la vitesse de chauffage, qui conduit également pour la même température maximale de frittage à une densité légèrement plus faible à 100°C/min ; la vitesse de chauffage étant plus élevée, l'échantillon est exposé moins longtemps aux différentes températures, laissant donc moins le temps aux mécanismes de frittage d'avoir lieu.

Ces premières observations semblent donc confirmer l'intérêt du chauffage rapide (100°C/min) par micro-ondes pour le frittage puisqu'il permet de conserver une microstructure assez fine (proche de celle observée en frittage conventionnel pour une densité de 90%) tout en atteignant des densités plus élevées qu'en conventionnel.

La Figure C.II.26 permet de comparer les microstructures au cœur des échantillons denses (densité relative de l'ordre de 99%) obtenus par chauffage conventionnel à 25°C/min jusqu'à 1550°C[2] ou micro-ondes à 100 et 200°C/min jusqu'à 1500°C, suivi dans tous les cas d'un palier de 5 min à haute température, l'objectif étant de comparer des échantillons ayant une densité relative après frittage similaire.

La comparaison des microstructures obtenues pour le composite à 40%vol. Y-ZrO_2 ne présente pas de différences flagrantes visuellement entre les différents procédés et conditions de frittage. Cette observation est également vraie pour le composite à 10%vol. Y-ZrO_2. Ceci montre qu'il est donc possible d'obtenir en très peu de temps ($\leq$ 20 min) par frittage micro-ondes des échantillons très denses (densité proche de la densité théorique) sans inhomogénéité notable (cf. Figure C.II.22 et Figure C.II.24) avec une microstructure proche de celle observée en frittage conventionnel. Il serait

[2] Le cycle de frittage conventionnel a été choisi en fonction des essais en frittage conventionnel réalisé dans la Partie C.I.1 pour l'étude du frittage conventionnel des composites ce qui explique la température de 1550°C et pas 1500°C.

intéressant de réduire le temps de palier afin de voir s'il serait possible d'obtenir une microstructure plus fine qu'en conventionnel tout en atteignant des densités proches de la densité théorique.

Si on confronte maintenant visuellement les microstructures obtenues pour le composite à 3%vol. Y-ZrO_2, on peut voir que le chauffage par micro-ondes à 100 et 200°C/min conduit à une taille de grains de l'alumine plus élevée que celle observée à l'issue d'un chauffage conventionnel avec la présence de particules de zircone piégées dans les grains d'alumine. Toutefois, la densité finale des comprimés frittés par micro-ondes atteint une valeur proche de 100% contre 98,9% en conventionnel ; cette observation suggère que le palier de 5 min à 1500°C pourrait être réduit, permettant ainsi de limiter la croissance de grains tout en conservant une densité finale très élevée (proche de 99%), en restant dans des conditions de limitation de la croissance granulaire par les grains de zircone aux joints de grains alumine-alumine.

Comme précédemment, ces observations viennent confirmer l'intérêt du chauffage par micro-ondes pour le frittage rapide. En effet, il semble possible d'atteindre des densités très élevées (proche de 98%) en très peu de temps (≤ 20 min) avec une microstructure proche de celle observée en conventionnel pour une même densité. L'adaptation du palier en température suite à une vitesse de chauffage élevée en micro-ondes semble être une voie à étudier pour essayer de limiter la croissance de grains et donc avoir une microstructure plus fine tout en conservant des densités très élevées.

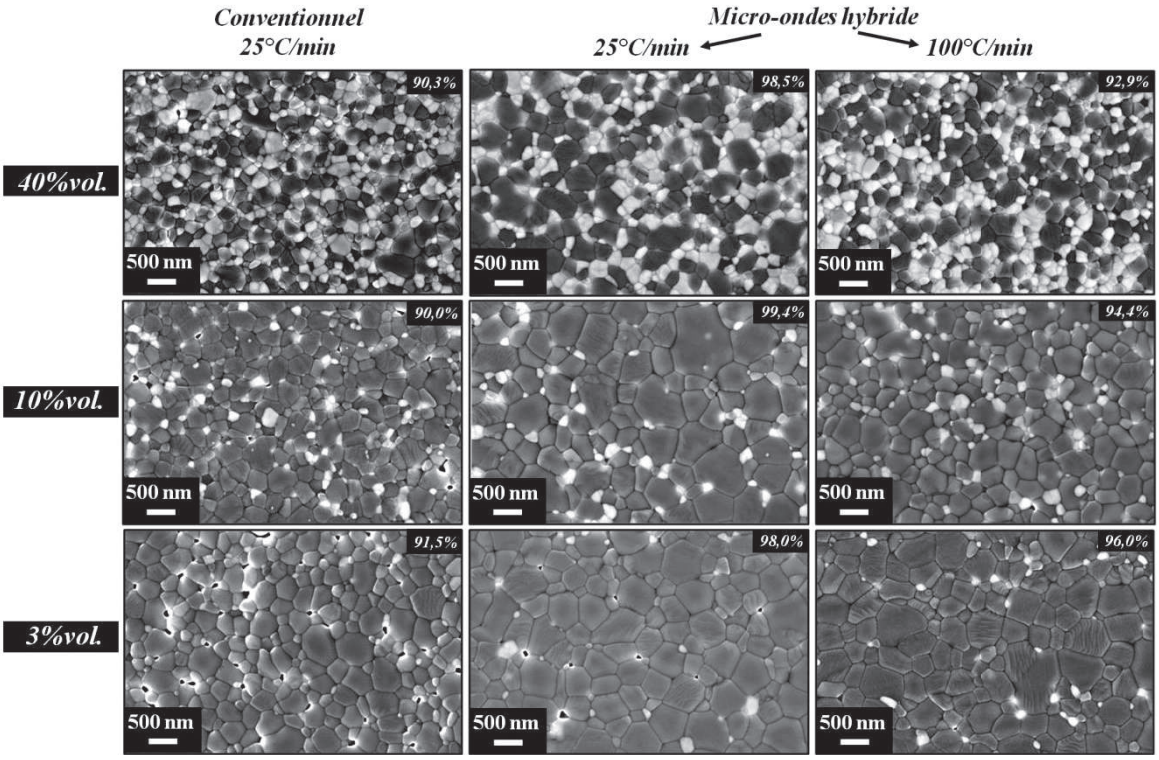


Figure C.II.25 : Effet de la vitesse de chauffage (25 et 100°C/min) et du procédé de chauffage (conventionnel et micro-ondes hybride) sur la microstructure pour les trois composites alumine-zircone à 40, 10 et 3%vol. Y-ZrO_2 (1500°C sans palier).

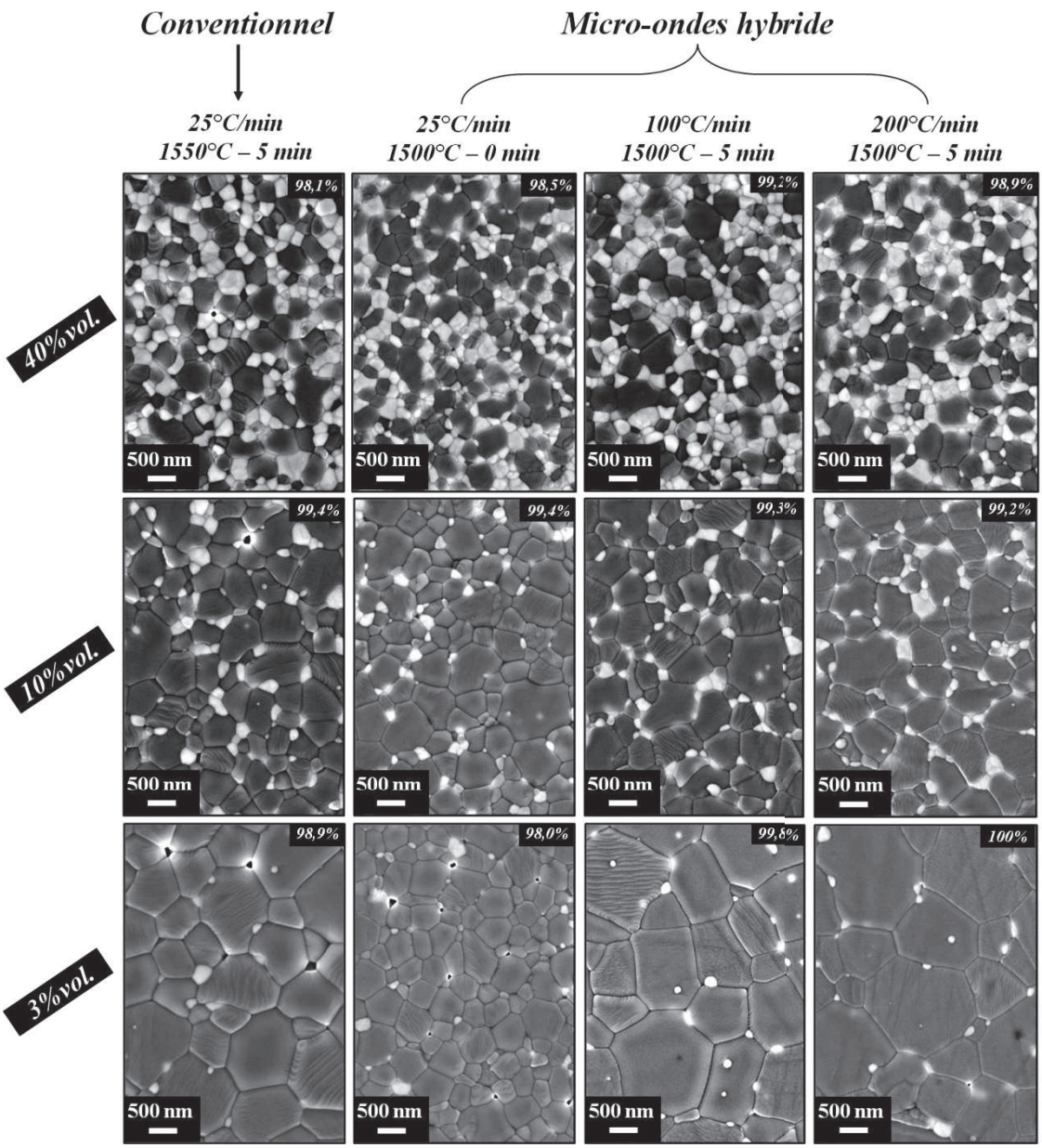


Figure C.II.26 : Effet du procédé de chauffage (conventionnel et micro-ondes hybride) et de la vitesse de chauffage (25, 100 et 200°C/min), pour des densités de l'ordre de 98% ou plus après frittage quelque soit le procédé, sur les microstructures des les trois composites alumine-zircone à 40, 10 et 3%vol. Y-ZrO_2 dans l'alumine.

c. ***Trajectoire de frittage***

L'analyse quantitative de la taille de grains reportée sur la Figure C.II.27 à Figure C.II.29 permet de confirmer et renforcer les observations microstructurales réalisées précédemment à partir des micrographies MEB.

i. Mélange à 40%vol.Y-ZrO_2

La Figure C.II.27 reporte la taille de grains moyenne (alumine (a) et zircone (b)) mesurée pour les échantillons avec une teneur en zircone de 40%vol., frittés conventionnellement et par micro-ondes hybride dans différentes conditions. La comparaison générale des parties (a) et (b) de la figure C.II.27 montre que les phases alumine et zircone présentent les mêmes tendances. Nous commenterons donc

uniquement la partie (a) de la figure, sachant que les observations sont quasi les mêmes pour la partie (b) de la figure.

Cette figure permet de mettre en évidence l'effet de la zircone sur la limitation de la croissance de grains de l'alumine. En effet, 40%vol. Y-ZrO_2 conduit à une taille de grains de l'alumine divisée par un facteur de 5,5 après un frittage conventionnel à 25°C/min jusqu'à 1500°C, sans palier.

La Figure C.II.27 confirme que les tailles de grains moyennes obtenues lors d'un frittage conventionnel à 25°C/min et micro-ondes à 100°C/min, sans palier à haute température, sont très proches. Cette figure montre également que, après un palier à haute température de 5 min, la taille de grains obtenue lors d'un frittage conventionnel est plus élevée que celle obtenue lors d'un frittage micro-ondes et ce, malgré une densité plus faible et une durée du cycle de frittage plus longue.

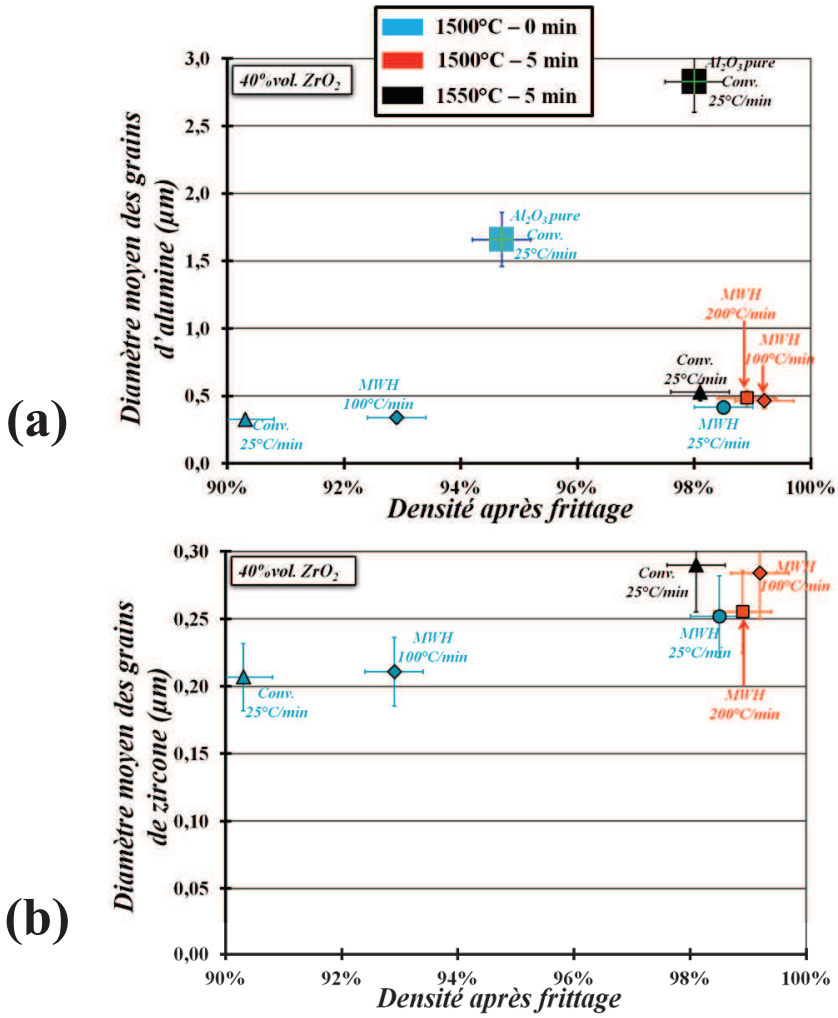


Figure C.II.27 : Variations de la taille moyenne des grains d'alumine (a) et de zircone (b) en fonction de la densité relative finale des échantillons d'alumine-zircone à 40%vol. Y-ZrO_2 frittés conventionnellement (Conv.) et par micro-ondes hybride (MO) dans différentes conditions (vitesses de chauffage, palier en température…).

La comparaison des essais réalisés à 25°C/min sans palier confirme que la taille de grains est légèrement plus élevée dans le cas d'un chauffage par micro-ondes. Toutefois, cette figure met en évidence la densité nettement plus élevée atteinte en micro-ondes pour le même cycle thermique pouvant expliquer cette différence. Le chauffage par micro-ondes permettrait donc d'atteindre des densités plus élevées tout en conservant une taille de grains relativement faible (proche de celle obtenue dans les mêmes conditions qu'en conventionnel).

ii. Mélange à 10%vol. Y-ZrO_2

Comme la Figure C.II.27, la Figure C.II.28 représente la taille de grains moyenne (alumine (a) et zircone (b)) mesurées pour les échantillons avec une teneur en zircone de 10%vol., frittés conventionnellement et par micro-ondes hybride dans différentes conditions. Comme précédemment, les tailles de grains d'Al_2O_3 et de ZrO_2 suivant les mêmes tendances, seule la partie (a) de la figure sera commentée sachant que les tendances sont quasi les mêmes pour les deux phases.

Seuls 10%vol. Y-ZrO_2 suffisent pour limiter la croissance de grains de l'alumine par comparaison avec l'alumine α pure, comme dans le cas du composite à 40%vol. Y-ZrO_2 avec toutefois un effet moins marqué.

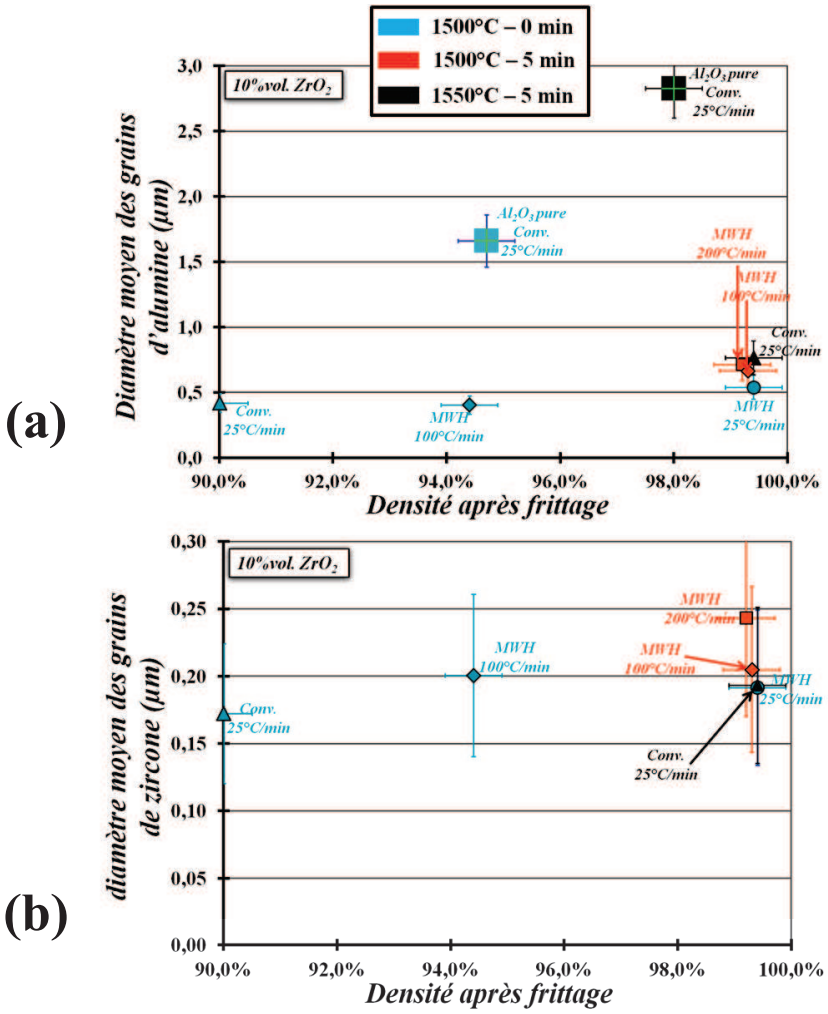


Figure C.II.28 : Variations de la taille moyenne des grains d'alumine (a) et de zircone (b) en fonction de la densité relative finale des échantillons d'alumine-zircone à 10%vol. Y-ZrO_2 frittés conventionnellement (Conv.) et par micro-ondes hybride (MO) dans différentes conditions (vitesses de chauffage, palier en température…).

Concernant les essais de frittage réalisés en conventionnel à 25°C/min et en micro-ondes à 100°C/min (Figure C.II.28), les mêmes observations que pour le mélange à 40%vol. Y-ZrO_2 peuvent être faites. Cela tendrait à confirmer la possibilité d'obtenir des microstructures plus fines en frittage par micro-ondes pour une même densité.

La comparaison des essais réalisés à 25°C/min en micro-ondes et conventionnel conduit aux mêmes conclusions que pour le composite à 40%vol. Y-ZrO_2 et confirme les observations faites précédemment à partir des micrographies. Le frittage par micro-ondes semble comme précédemment permettre d'obtenir des densités très élevées tout en limitant la croissance de grains et ce quelque soit la vitesse de chauffage.

iii. Mélange à 3%vol. Y-ZrO$_2$

Comme précédemment, les variations de la taille de grains moyenne (alumine (a) et zircone (b)), d'échantillons à 3%vol. Y-ZrO$_2$ frittés conventionnellement et par micro-ondes hybride dans différentes conditions sont reportées sur la Figure C.II.29 en fonction de la densité relative après frittage. L'alumine et la zircone évoluant quasi de la même manière en fonction des conditions de frittage, nous commenterons cette figure essentiellement par rapport à l'alumine (partie (a) de la figure).

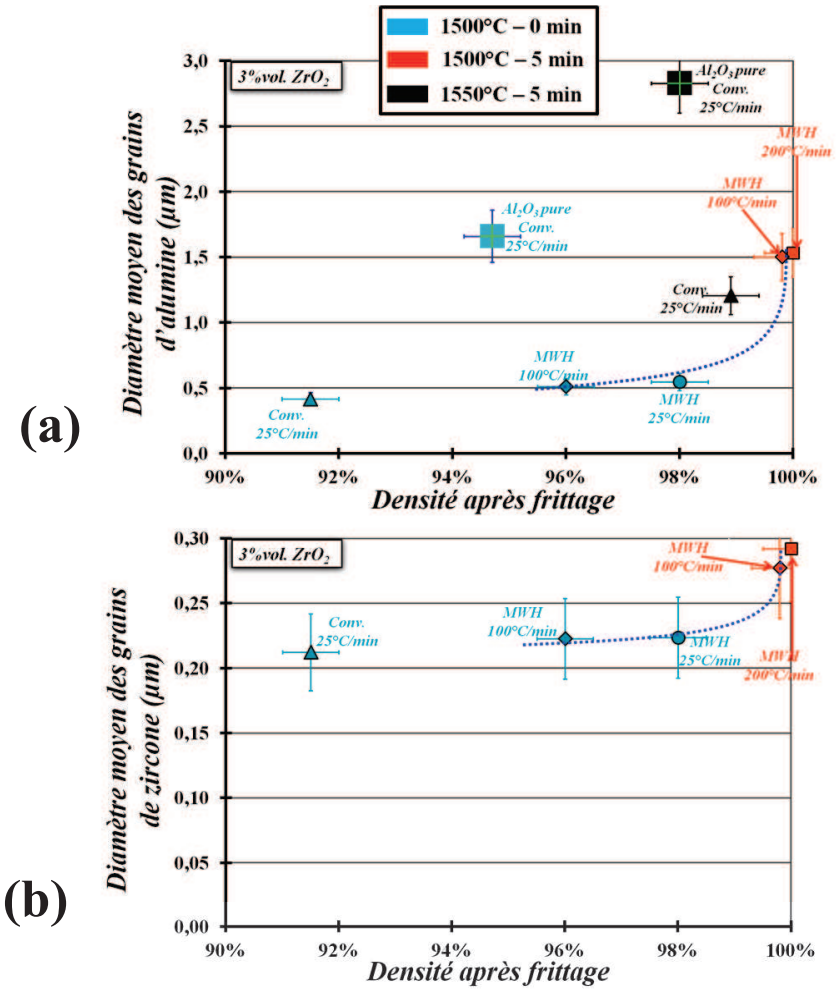


Figure C.II.29 : Variations de la taille moyenne des grains d'alumine (a) et de zircone (b) en fonction de la densité relative finale des échantillons d'alumine-zircone à 3%vol. Y-ZrO$_2$ frittés conventionnellement (Conv.) et par micro-ondes hybride (MO) dans différentes conditions (vitesses de chauffage, palier en température…).

Comme pour les autres compositions, cette figure met en évidence l'effet d'une très faible quantité de zircone sur la limitation de la croissance de grains de l'alumine ; en effet, seulement 3%vol. Y-ZrO$_2$ dans l'alumine suffisent pour diviser la taille de grains de l'alumine par un facteur 5,5 après un chauffage à 25°C/min jusqu'à 1500°C mais également à ralentir le frittage (densité du composite de 91,5% contre 94,2% pour l'alumine pure).

Si on regarde la Figure C.II.29, les mêmes observations que pour la Figure C.II.27 (40%vol. Y-ZrO$_2$) et la Figure C.II.28 (10%vol. Y-ZrO$_2$) peuvent être faites. Toutefois, on observe un comportement légèrement différent pour les essais réalisés à 100 et 200°C/min suivis d'un palier de 5 min. En effet, la taille de grains obtenue à l'issue de ces expériences est plus élevée que celle obtenue en conventionnel après un chauffage à 25°C/min jusqu'à 1550°C suivi d'un palier,

contrairement à ce qui a pu être observé pour les autres compositions. Néanmoins, on peut voir que la densité obtenue à l'issue de ces essais de frittage micro-ondes est proche de 100% (contre 98,9% en conventionnel) ; on peut donc supposer que la croissance de grains aurait pu être limitée en micro-ondes avec un temps de palier plus court, n'empêchant pour autant pas d'atteindre une densité proche de 99%.

L'ensemble de ces observations en termes de microstructures met en évidence des tendances similaires quelle que soit la poudre considérée (40, 10 et 3%vol. Y-ZrO_2). Peu importe la vitesse de chauffage, le chauffage par micro-ondes semble toujours conduire à une taille de grains moyenne plus faible qu'en conventionnel malgré des densités atteintes parfois plus élevées (excepté pour la poudre à 3%vol. chauffée à 100 et 200°C/min mais pouvant être expliqué par des densités plus élevées, proches de 100%). Cela suggère donc que les micro-ondes ont un effet favorable sur la densification permettant ainsi d'obtenir, en des temps plus courts ou identiques, des densités plus élevées qu'en conventionnel et de conserver des tailles de grains plus faibles.

III. Discussion, conclusion et perspectives

1. Chauffage des composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2

En termes de chauffage, les expériences réalisées ont montré que 3%vol. Y-ZrO_2 suffisent pour permettre un chauffage micro-ondes direct d'une matrice alumine à faibles pertes diélectriques. La zircone yttriée, même en aussi faible quantité parait jouer ainsi un rôle de suscepteur interne. Il serait intéressant de déterminer la quantité minimum de Y-ZrO_2 nécessaire pour assurer ce rôle. On ne peut pas non plus exclure que la diffusion d'Y_2O_3 vers l'alumine (joints de grains) ne modifie pas le comportement aux micro-ondes de cette dernière.

D'un point de vue applicatif pour l'industrialisation du procédé, le chauffage par micro-ondes présente de nombreux intérêts par rapport au chauffage conventionnel et le chauffage par micro-ondes hybride un avantage par rapport au chauffage par micro-ondes direct.

Comparé au chauffage classique, le chauffage par micro-ondes permet de réduire de manière significative les durées de cycle thermique de frittage grâce à des vitesses de chauffage très élevées tout en permettant d'obtenir des densités proches de 100% et des échantillons homogènes (sans fissure) avec des microstructures équivalentes à celles obtenues en chauffage conventionnel pour une même densité.

Par rapport à une configuration de chauffage micro-ondes direct, le frittage micro-ondes hybride permet un meilleur contrôle du cycle de chauffage (pas d'emballement thermique ni de « points chauds ») et une meilleure reproductibilité : les paramètres de réglage dépendent essentiellement du suscepteur et peu de la composition de la poudre (Partie C.II.1.b). Nos résultats montrent également que l'automatisation du procédé est envisageable puisque l'évolution des paramètres de contrôle est assez régulière, sans phénomène d'emballement thermique (Figure C.II.6).

L'élaboration industrielle de pièces de composite alumine-zircone est donc envisageable. Les dimensions des échantillons étant limitées dans une cavité monomode, l'industrialisation passe par l'utilisation d'une cavité multimodes, ce qui nécessitera naturellement une mise au point spécifique des paramètres, en fonction de la cavité et des pièces à fritter.

2. Densification et microstructures des composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2

a. *Frittage conventionnel des composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2*

Les expériences de frittage conventionnel menées sur l'alumine, la zircone yttriée et sur les composites Al_2O_3-ZrO_2 riches en alumine ont permis d'établir une base de référence pour les différentes compositions étudiées.

L'étude du frittage conventionnel de l'alumine α pure, en termes de densification et d'énergie d'activation, indique que pour cette poudre submicronique le mécanisme gouvernant la densification serait la diffusion aux joints de grains des cations Al^{3+} (pouvant inclure au tout début du frittage une réaction d'interface) en accord avec les résultats de [BER07a].

L'ajout de 3%vol. de zircone yttriée dans une matrice Al_2O_3-α entraine un décalage de la densification vers les hautes températures comparé à l'alumine pure (Partie A.I et Figure C.III.1). On peut supposer que ce retard au frittage avec seulement 3%vol de zircone yttriée soit lié à l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 présent dans la zircone ; la diffusion d'yttrium vers les joints de grains de l'alumine ralentirait les mécanismes de densification de l'alumine α pure et notamment la diffusion des cations Al^{3+}dans ces joints. L'effet d'une très faible quantité d'Y_2O_3 sur la densification de l'alumine α a été mis en évidence par Sato et Carry [SAT96] ; ils ont montré qu'une très faible quantité d'Y_2O_3 (1000

ppm) dans l'alumine retardait la densification et entrainait une augmentation significative de l'énergie d'activation apparente de frittage. L'évolution de l'énergie d'activation apparente avec la densité va dans le sens de cette hypothèse (Figure C.I.8) ; l'augmentation progressive de l'énergie d'activation, avant stabilisation, avec la densification pourrait être due à l'enrichissement des joints de grains alumine-alumine en oxyde d'yttrium au début du frittage. Toutefois, on ne peut pas exclure que les particules de zircone, même en faible quantité, jouent le rôle de particules insolubles dans la matrice Al_2O_3 contribuant également à retarder le frittage.

Pour les composites à 10 et 40%vol. Y-ZrO_2, on observe également un retard au frittage comparé à l'alumine α pure (Figure C.III.1). D'après la Figure C.III.1, il semblerait que la teneur en zircone influe peu sur ce décalage puisque le pic principal de la courbe de vitesse de densification se situe approximativement à la même température (1480°C) quelle que soit la teneur en zircone. Quand la teneur en zircone augmente, on peut supposer que la présence de particules insolubles dans la matrice Al_2O_3 joue un rôle plus important sur la densification. Toutefois, lorsque la teneur en Y-ZrO_2 augmente, il est difficile de séparer un effet chimique (diffusion d'Y_2O_3 vers les joints de grains de l'alumine) d'un effet mécanique (présence de fines particules insolubles de zircone) sur le décalage en température de la densification.

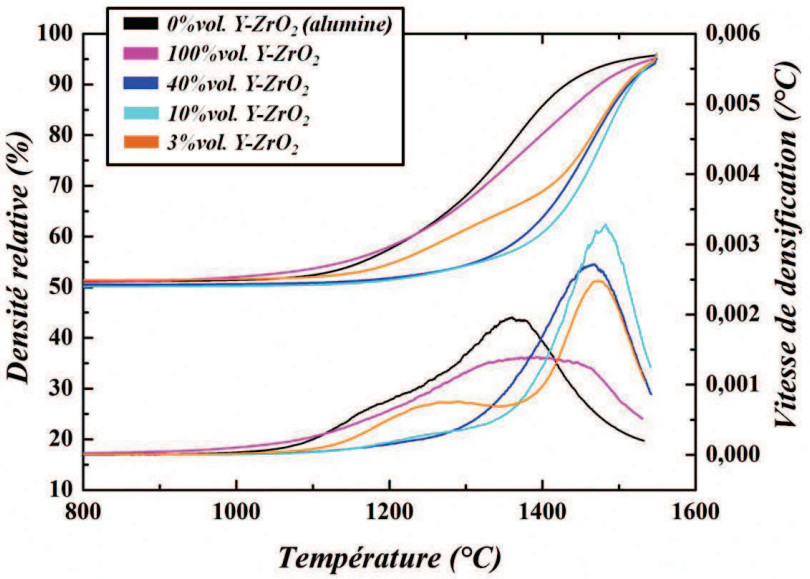


Figure C.III.1 : Variations de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température de frittage lors d'un chauffage à 25°C/min pour les différentes compositions étudiées : alumine α non-dopée, zircone yttriée (3%mol. Y_2O_3) et les trois mélanges de ces poudres Al_2O_3-Y-ZrO_2 contenant 3, 10 et 40%vol. de zircone yttriée (Y-ZrO_2).

L'observation des microstructures obtenues à l'issue des cycles de frittage conventionnel (Figure C.III.2) a mis en évidence une croissance granulaire anormale dans le cas de l'alumine α pure (taille de grains multipliée par 10 par rapport à la taille de grains de la poudre de départ et présence de pores intragranulaires). L'ajout de 3%vol. Y-ZrO_2 ralentit la croissance de grains mais ne la bloque pas ; en effet, la Figure C.III.2 met en évidence la présence de particules de zircone à l'intérieur des grains d'alumine montrant le mouvement des joints de grains lié à la croissance granulaire. On a pu voir également que la taille de grains de l'alumine diminue quand la teneur en Y-ZrO_2 augmente (Figure C.III.2). Pour une teneur en Y-ZrO_2 entre 10 et 40%vol., l'effet ralentisseur des particules de zircone sur le mouvement des joints de grains alumine-alumine pourrait conduire à une taille de grains limitée par la relation de Zener (équation C.I.1) [HAU05pp 287-291].

Comme nous l'avons vu plus haut, l'yttrium présent dans les composites Al_2O_3-ZrO_2 a un effet sur les mécanismes de densification, en modifiant la diffusion d'Al^{3+} dans les joints de grains de

l'alumine ; on ne peut pas écarter l'hypothèse que l'yttrium ségrégé aux joints de grains de l'alumine affecte aussi la mobilité des joints.

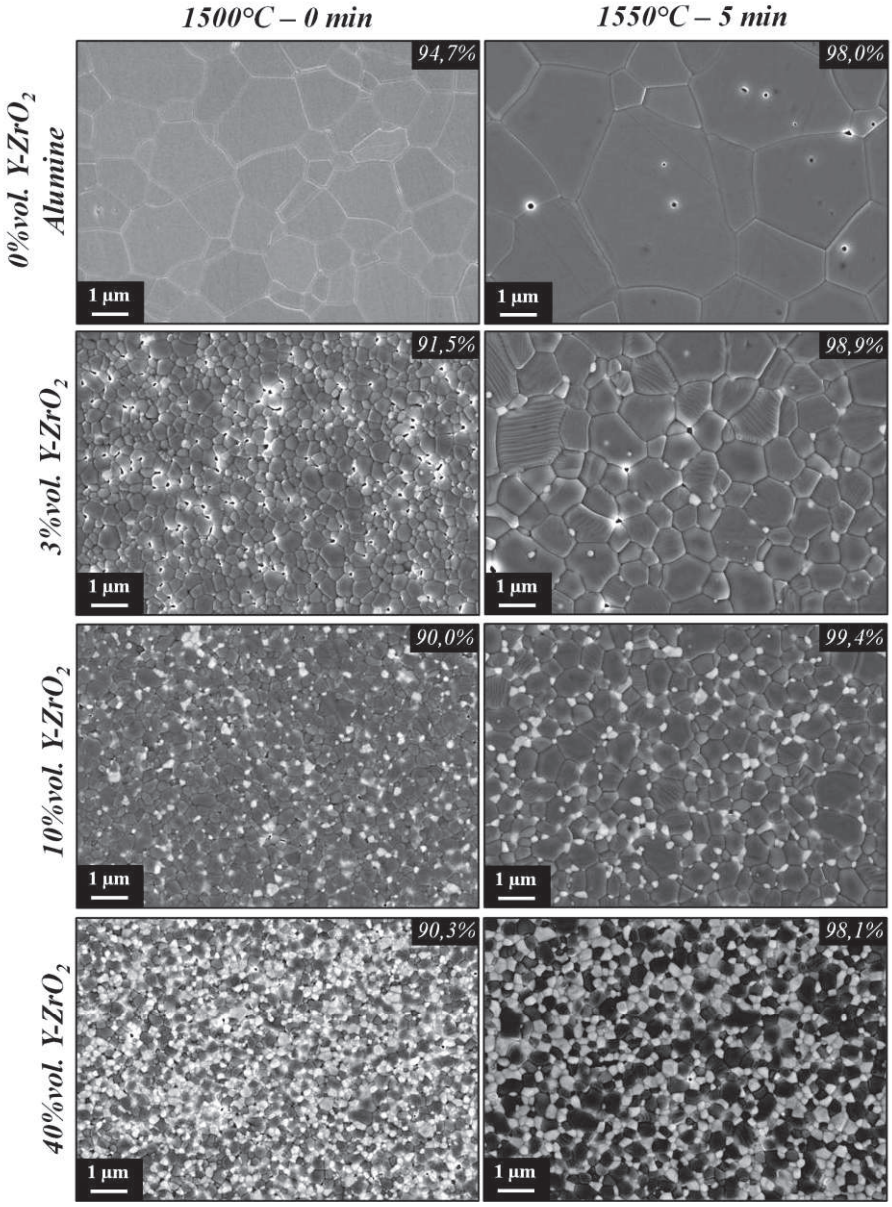


Figure C.III.2 : Micrographies MEB au cœur d'échantillons céramiques (alumine seule (0%vol. Y-ZrO_2) et composites alumine-zircone (3, 10 et 40%vol. Y-ZrO_2)), frittés conventionnellement à une vitesse de chauffage de 25°C/min jusqu'à différentes températures (1500 et 1550°C), selon une coupe transversale polie et attaquée thermiquement.

b. *Frittage micro-ondes des composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2*

Les expériences de frittage micro-ondes direct et hybride réalisées dans un four monomode, comparées aux expériences de frittage conventionnel montre un effet favorable des micro-ondes sur la densification des composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2 riches en alumine. Les données expérimentales mettent en évidence une diminution significative des températures de densification (supérieure à une centaine de degrés), qui ne peut pas être seulement imputée à des incertitudes de mesure de la température. L'absence de gradient de microstructure entre le cœur et la face supérieure des échantillons chauffés par micro-ondes hybride traduirait une absence de gradient thermique significatif entre le cœur et la surface de l'échantillon. L'ensemble des observations réalisées à partir des expériences de chauffage par micro-ondes direct ou hybride fait donc ressortir un effet micro-ondes significatif sur le frittage des composites.

Les expériences de frittage micro-ondes menées sur le composite à 3%vol. Y-ZrO_2 mettent en évidence une accélération des cinétiques de densification lors d'un chauffage par micro-ondes direct ou hybride. On observe en effet une diminution significative des températures de frittage, même pour des vitesses de chauffage très élevées (100 et 200°C/min). Les observations réalisées à l'issue des expériences semblent indiquer que l'effet des micro-ondes est particulièrement marqué lors des premiers stades du frittage lorsque la croissance granulaire est encore limitée voire nulle. Le champ électromagnétique agirait donc sur les mécanismes gouvernant la densification de l'alumine pendant ces différents stades. Or, d'après l'étude du frittage conventionnel de ces composites, les mécanismes gouvernant la densification sont la formation initiale de défauts ponctuels (réaction d'interface) et la diffusion des cations Al^{3+} aux joints de grains.

On peut ainsi supposer que le champ électromagnétique accélère les cinétiques des réactions d'interface rendant moins limitant ce mécanisme intervenant en série avec la diffusion aux joints de grains. De même, il est envisageable que les micro-ondes accélèrent également le mécanisme de diffusion aux joints de grains. D'autres hypothèses émises par Goldstein et al. [GOL99] ainsi que d'autres auteurs [BRO03-PAR91-SAM92] allaient également dans le sens d'un effet des micro-ondes sur les mécanismes de diffusion. Un tel effet des micro-ondes sur les mécanismes de densification pourrait ainsi expliquer l'accélération de la densification (densité plus élevée pour une température de frittage donnée, même pour des vitesses de chauffage très grandes) observée expérimentalement lors d'un chauffage par micro-ondes du composite Al_2O_3-ZrO_2 à 3%vol. Y-ZrO_2.

D'après les observations faites précédemment concernant les mécanismes mis en jeu lors du frittage conventionnel du composite à 3%vol. Y-ZrO_2, on peut également supposer que les micro-ondes atténuent sur l'effet ralentissant de l'oxyde d'yttrium sur la densification de l'alumine en accélérant la diffusion aux joints de grains.

Dans le cas des composites à 10 et 40%vol. Y-ZrO_2, on observe également une accélération de la densification lors d'un chauffage par micro-ondes. On peut ainsi transposer les observations faites précédemment lors du composite à seulement 3%vol. Y-ZrO_2. On peut toutefois supposer que les micro-ondes influent également sur le frittage de la phase ZrO_2, notamment dans le composite à 40%vol. Y-ZrO_2 ; l'effet des micro-ondes serait similaire, agissant sur les mécanismes de densification (réaction d'interface et diffusion aux joints de grains). On peut noter d'après les expériences réalisées que l'effet des micro-ondes est plus ou moins marqué (diminution plus ou moins importante des températures de frittage) en fonction de la composition étudiée.

L'analyse comparative des microstructures obtenues après frittage conventionnel et par micro-ondes dans différentes conditions (Figure C.II.27 et Figure C.II.28) ne met pas en évidence d'effet significatif des micro-ondes sur la croissance granulaire pour les composites à 40 et 10%vol. Y-ZrO_2. En effet, pour une densité supérieure à 98%, les tailles de grains mesurées sont très proches quel que soit le procédé et les conditions de chauffage ; les trajectoires de frittage (courbes taille de grain en fonction de la densité) apparaissent indépendantes du mode de chauffage. Les micro-ondes, bien que permettant d'obtenir des densités très élevées en très peu de temps, ne semblent pas contribuer à diminuer la taille de grains pour une même densité, malgré des vitesses de chauffage beaucoup plus élevées.

Le composite à 3%vol. Y-ZrO_2 (Figure C.II.29) présente un comportement légèrement différent. En effet, la croissance granulaire semble s'accélérer lorsque la densité est proche de 100% ; néanmoins, on peut attribuer cette augmentation significative de la taille de grains au palier à haute température alors que la densité est déjà proche de 100% plutôt qu'à un effet micro-ondes. Comme

mentionné précédemment, on peut ainsi supposer qu'une diminution du temps de palier à la température de frittage permettrait de limiter la croissance granulaire tout en atteignant des densités supérieures à 98%.

Pour chaque composition étudiée, il semblerait que les tailles de grains après chauffage conventionnel et par micro-ondes se situent sur une même courbe aux incertitudes de mesure près. Brosnan et al. [BRO03], observant aussi une trajectoire de frittage unique pour une alumine codopée MgO-Y_2O_3 et une accélération de la densification pour les échantillons frittés par micro-ondes, ont proposé que cette accélération soit due à un effet bénéfique des micro-ondes sur la diffusion aux joints de grains ou sur un autre mécanisme gouvernant la densification (réaction d'interface). Ceci va dans le même sens d'un effet favorable des micro-ondes sur la réaction d'interface et la diffusion aux joints de grains proposé précédemment comme mécanismes gouvernant la densification. La croissance granulaire qui résulte de la migration des joints de grains vers leurs centres de courbure par sauts d'atome de part et d'autre du joint de grain (« diffusion à travers les joints ») ne serait pas accélérée par les micro-ondes.

c. *Perspectives*

Pour aller plus loin dans l'interprétation des mécanismes limitant la densification,, proposés pour le frittage de composites Al_2O_3-ZrO_2 yttriée, il serait intéressant de vérifier la présence ou non d'yttrium ségrégé aux joints de grains alumine-alumine par exemple par microscopie électronique en transmission. Des comprimés d'alumine avec 3 % volumique de zircone yttriée seraient le support de ces expériences. Il serait également intéressant d'étudier le frittage d'un composite Al_2O_3- 3% volumique de zircone non yttriée et de comparer les résultats obtenus à ceux de cette étude.

Concernant le frittage par micro-ondes de composites Al_2O_3-Y-ZrO_2 et ces effets, il serait intéressant de déterminer les énergies d'activation apparentes lors d'un frittage par micro-ondes direct ou hybride par dilatométrie *in situ* ; cela sera possible avec l'adaptation (en cours) dans la cavité micro-ondes monomode du laboratoire SIMaP d'un système de dilatométrie optique mis au point à l'Ecole des Mines de St Etienne [ZYM11]. De même, pour vérifier l'interprétation des mécanismes proposés pour le frittage micro-ondes de ces composites, il serait intéressant d'étudier, d'une part, le frittage micro-ondes de la même alumine dopée à l'oxyde d'yttrium, avec une teneur identique à celle des composites Al_2O_3-ZrO_2 à 3%vol. Y-ZrO_2, d'autre part, la densification d'un composite alumine – 3 vol. % de zircone non yttriée. Enfin, il serait intéressant de déterminer la quantité minimum de Y-ZrO_2 nécessaire pour assurer un chauffage direct par micro-ondes permettant la densification d'une telle poudre submicronique d'alumine.

CHAPITRE D : FRITTAGE PAR INDUCTION VS. CONVENTIONNEL

ETUDE EXPERIMENTALE ET COMPARATIVE D'UNE POUDRE METALLIQUE DE NICKEL

CHAPITRE D : FRITTAGE PAR INDUCTION VS. CONVENTIONNEL 173

I. MISE AU POINT ET REALISATION D'UN EQUIPEMENT DE FRITTAGE PAR INDUCTION 177
1. Premiers éléments 177
2. Conception de l'installation 178
a. Le bâti 178
b. L'enceinte et le support de l'échantillon 178
3. Les générateurs 180
4. Les bobines 181
II. FRITTAGE CONVENTIONNEL ET ENERGIE D'ACTIVATION 185
1. Frittage conventionnel 185
2. Energie d'activation apparente et Master Sintering Curve 186
a. Energie d'activation apparente 186
c. Master Sintering Curve, MSC 188
3. Conclusion 190
III. FRITTAGE PAR INDUCTION 193
1. Fréquence et profondeur de pénétration 193
2. Frittage par induction à 150 kHz 196
a. Chauffage 196
b. Densification 198
c. Microstructures 200
3. Frittage par induction à 50 kHz 204
a. Chauffage 204
b. Densification 205
c. Microstructures 207
IV. DISCUSSION, CONCLUSION ET PERSPECTIVES 211
1. Chauffage 211
2. Densification 211
3. Microstructures 213
a. Gradients de densité 213
b. Taille de grains 215
c. Conclusions 216
4. Perspectives 217

I. Mise au point et réalisation d'un équipement de frittage par induction

1. Premiers éléments

Une première campagne d'essais « exploratoires » avait été réalisée au printemps 2008 sur divers matériaux en utilisant une installation simple (Figure D.I.1). Celle-ci avait conduit à de premières conclusions encourageantes concernant la technique de frittage par induction.

Ces premières expériences ont montré qu'il était possible de fritter en des temps très courts (quelques minutes) des matériaux par induction à haute fréquence (350 – 400 kHz) avec en termes de retrait, des résultats assez proches de ceux obtenus dans un four classique sur les mêmes matériaux. De même, le changement de la position de la bobine par rapport à des échantillons bi-matériaux a permis de mettre en évidence la possibilité de chauffer de manière sélective les comprimés.

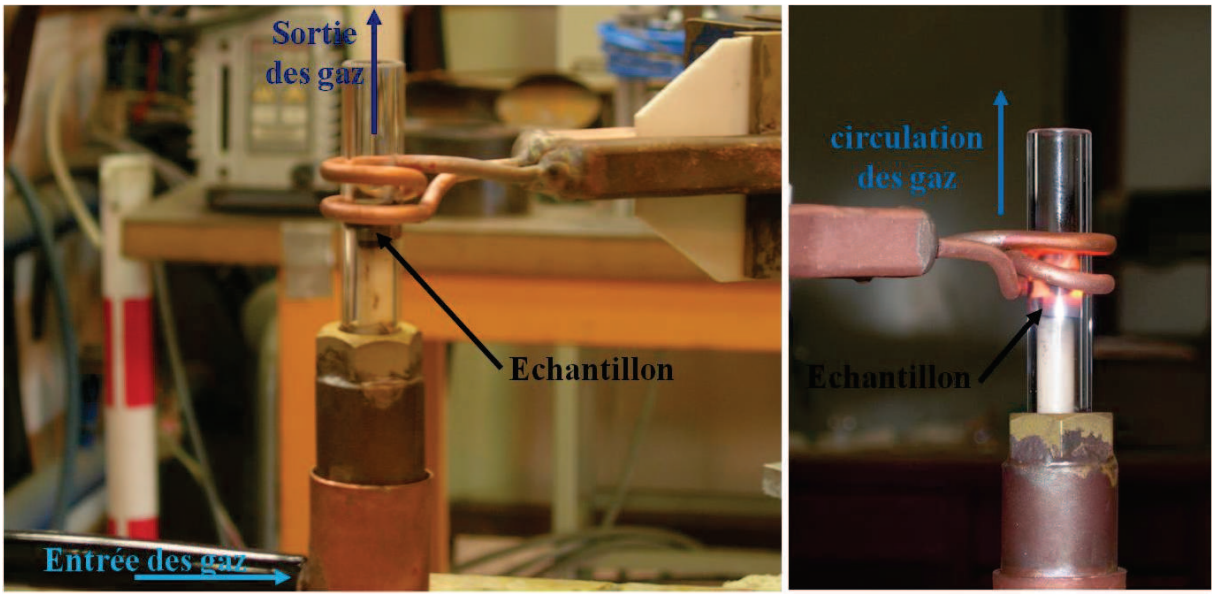


Figure D.I.1 : Installation utilisée pour réaliser les premiers essais « exploratoires » au printemps 2008.

L'absence de données concernant les conductivités équivalentes initiales des échantillons n'avait pas permis d'évaluer l'épaisseur de peau induite par les fréquences utilisées. Toutefois, l'utilisation de hautes fréquences (350-400 kHz) suggère une très faible épaisseur de peau et donc un chauffage « externe » proche d'un chauffage classique. Des difficultés de reproductibilité ont été observées notamment au niveau de la mesure de température, de l'asservissement de la puissance et de l'atmosphère de frittage ; l'oxygène présent dans le comprimé poreux initial était mal éliminé.

Ces premiers éléments ont été pris en compte pour concevoir une seconde installation de frittage par induction et notamment :

- Mise en place de pyromètres et/ou d'une caméra infra-rouge pour la mesure de température
  Objectif : meilleure maitrise de la mesure de température et donc du cycle thermique imposé (reproductibilité).
- Conception d'un système de cavité étanche avec circulation de gaz et possibilité de mise sous vide
  Objectif : meilleure maitrise de l'atmosphère de frittage.

- Elaboration d'un système de guidage pour mettre en place l'échantillon dans la cavité
  Objectif : permettre un bon centrage de l'échantillon par rapport à l'inducteur et une circulation de gaz homogène dans la cavité.

2. Conception de l'installation

a. Le bâti

Le bâti a été réalisé à partir de profilés aluminium, type Bosch (Figure D.I.2). Ces profilés présentent l'intérêt d'être modulables à volonté et d'avoir ainsi un bâti évolutif en fonction des attentes et des modifications pouvant être apportées par la suite. Une crémaillère a été mise en place afin de monter (et descendre) l'ensemble échantillon/support dans la cavité en assurant un bon centrage de l'échantillon par rapport au tube en quartz.

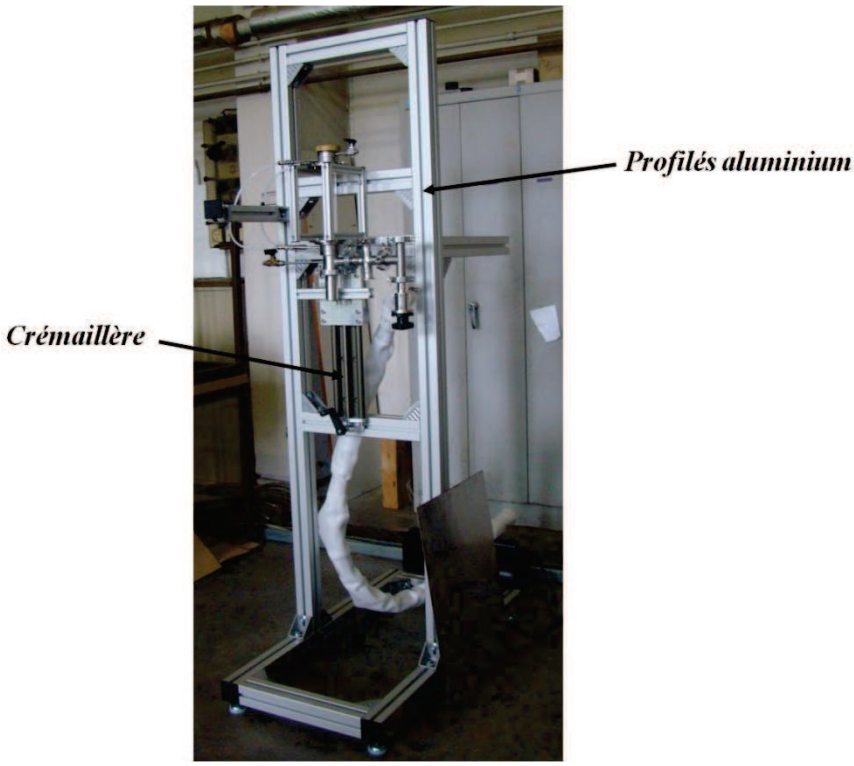


Figure D.I.2 : Bâti évolutif réalisé à partir de profilés en aluminium, type Bosch.

b. L'enceinte et le support de l'échantillon

La Figure D.I.3 permet d'avoir une vue plus précise de l'enceinte elle-même, qui a été conçue en tenant compte des voies d'amélioration établies précédemment.

L'enceinte (fixe) et le support de l'échantillon (mobile) sont deux éléments distincts, qui se séparent (ligne en pointillés rouge sur la Figure D.I.3) lorsque l'on souhaite sortir ou entrer l'échantillon. Celui-ci, reposant sur un support en alumine, est introduit au niveau de la partie inférieure de la cavité, par le biais de la crémaillère (la géométrie du support sera détaillée par la suite).

Le tube en quartz permet d'isoler l'échantillon de l'air ambiant, tout en étant transparent au champ magnétique produit par la bobine. Chacune des extrémités de ce tube se prolonge par une bride de refroidissement contenant un ensemble « joints/entretoises » assurant l'étanchéité de la cavité. Le refroidissement des joints est nécessaire pour éviter qu'ils subissent des chocs thermiques et donc

qu'ils soient endommagés (fissurations - rigidité) ; l'altération des joints entrainerait des fuites au niveau de la cavité (entrée d'air…). Ces brides permettent également de refroidir le tube en quartz au niveau de ses extrémités. La partie supérieure de la cavité est fermée par une fenêtre en ZnSe, associée à des joints ; ceci permet d'avoir une fenêtre de visée pour la mesure de température à la surface de l'échantillon. La partie inférieure est close par le support de l'échantillon qui vient alors assurer l'étanchéité de la cavité.

La longueur du tube en quartz entre les deux brides de refroidissement (partie métallique) ainsi que la distance entre le bâti et la bobine ont été fixées de façon à éviter la création de courants induits dans ces pièces métalliques (distance minimale entre la bobine et une pièce métallique pour éviter le couplage : 80 mm).

L'enceinte peut être mise sous vide primaire (10^{-3} mbar) à l'aide d'une pompe à palettes reliée à celle-ci au niveau de la bride inférieure. Il est également possible de travailler sous flux de gaz (Ar ou He/4%vol.H_2), le balayage ayant lieu de haut en bas. La mesure de la pression à l'intérieur de la cavité se fait à l'aide d'une jauge Pirani et d'un manomètre, ces deux techniques étant complémentaires. La jauge Pirani permet de mesurer avec précision des pressions proches de 0,01 mbar mais elle ne le permet pas au voisinage de la pression atmosphérique et la pression affichée lorsque la cavité est remplie de gaz doit être corrigée en fonction de la nature de celui-ci (la valeur de référence étant celle de l'air). Le manomètre nous permet quant à lui d'avoir une mesure correcte en temps réel (sans correction) de la pression à l'intérieur du tube, notamment pour des pressions proches de la pression atmosphérique voire supérieures, ceci permet de contrôler une légère surpression pour assurer une bonne circulation de gaz dans la cavité sans pénétration d'air ; il n'est cependant pas précis pour des mesures de vide primaire.

Cette circulation de gaz « froid », permettant de contrôler l'atmosphère de frittage, permet également de limiter l'augmentation de la température du tube en quartz chauffé par le rayonnement de l'échantillon chaud.

Le support de l'échantillon dans le tube (Figure D.I.4) a été conçu pour assurer d'une part un bon centrage de l'échantillon par rapport au tube en quartz et d'autre part, la possibilité d'adapter la position de l'échantillon par rapport à la bobine fixe.

Le support de l'échantillon (tube + platine) inséré dans le tube en quartz a été réalisé en alumine, celle-ci n'étant pas chauffée par induction. La partie basse du support, assurant l'étanchéité a été réalisée en inox, ce qui facilite l'assemblage entre l'enceinte fixe et le support. La platine porte-échantillon est munie d'un rebord afin d'éviter que l'échantillon chute ou ne bouge trop lors de la mise en place dans la cavité.

Afin de pouvoir modifier la position de l'échantillon par rapport à la bobine d'induction, un système de cales de différentes hauteurs a été conçu et permet d'adapter la hauteur de l'échantillon dans le tube par rapport à la bobine. Cette « option » a été pensée pour la poursuite de l'étude du frittage par induction afin de permettre un chauffage préférentiel de certaines parties d'un comprimé (sélectivité de chauffage).

La majorité des pièces mécaniques (en inox) ont été usinées et assemblées au laboratoire SIMaP par Roman Reboud, qui a également contribué à la conception.

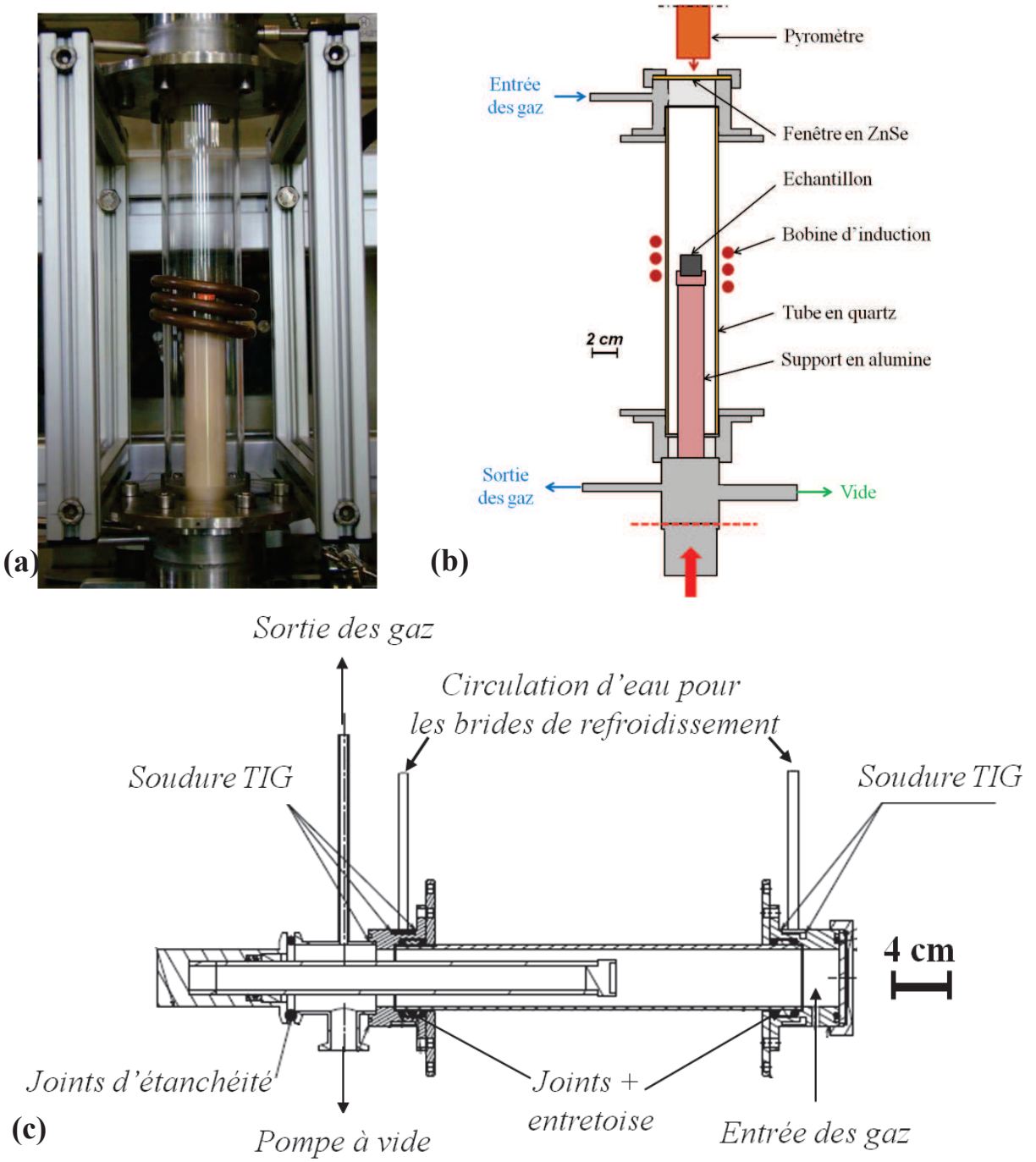


Figure D.I.3 : Enceinte du four de frittage par induction : (a) photographie de l'enceinte – (b) représentation schématique de l'enceinte – (c) plan de l'enceinte réalisée sous Catia V5 (Roman Reboud).

3. Les générateurs

Deux générateurs différents ont été utilisés en fonction de la fréquence de travail :

- Générateur TR6-200 Saphymo-STEL, Société Cfei : puissance maximale = **6 kW**, fréquence maximale = **200 kHz** ;
- Générateur MF TIG 2,5/300, Société Hüttinger : puissance maximale = **2,5 kW**, fréquence maximale = **300 kHz**.

Il est possible avec ces générateurs d'adapter la capacité totale C_{tot} et l'inductance variable L_{var} du coffret d'induction en parallèle de la géométrie de la bobine d'induction (permettant de jouer sur l'inductance de la bobine L_{ind}) pour avoir la fréquence de travail souhaitée.

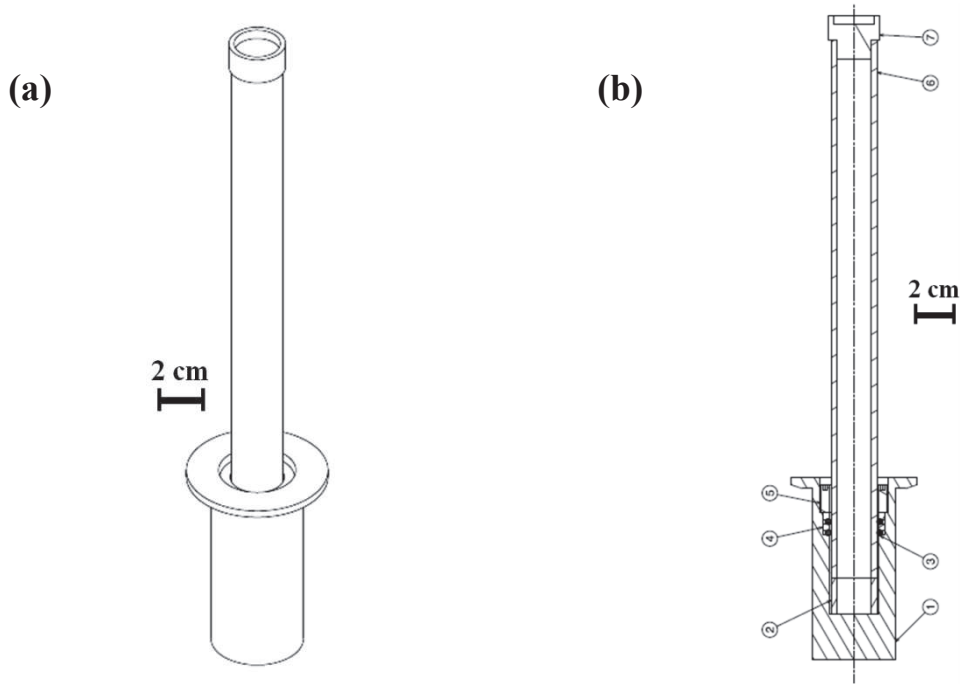


Figure D.I.4 : Schéma du support de l'échantillon : (a) vue isométrique – (b) plan réalisé sous Catia V5.

4. Les bobines

Le schéma général d'une installation de chauffage par induction est présenté sur la Figure D.I.5. L'ensemble bobine, d'inductance L_{ind} (dépendant de la géométrie de la bobine) et adapteur, présentant une capacité C_{tot} et une inductance L_{var} forme un circuit oscillant de type RLC. La fréquence imposée par l'inducteur à la charge (échantillon) dépend de la valeur de la capacité C_{tot} et l'inductance totale du circuit L_{tot}, égale à la somme de L_{ind} et L_{var}.

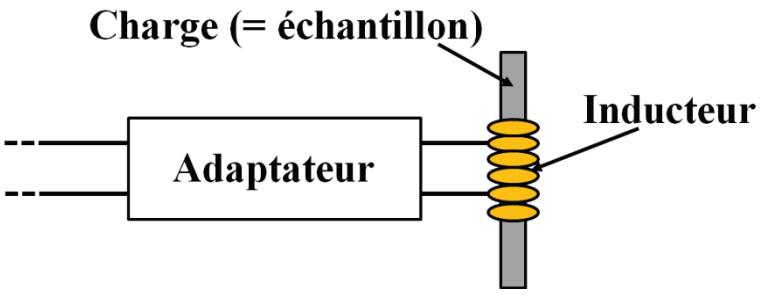
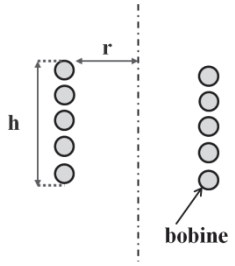


Figure D.I.5 : Schéma général d'une installation de chauffage par induction [Techniques de l'ingénieur].

La première bobine utilisée, présentée sur la Figure D.I.6 (a), a permis de travailler à une fréquence de 150 kHz en utilisant le générateur TR6-200.

Afin de voir l'effet de la fréquence sur le chauffage par induction, nous avons décidé de concevoir, en tenant compte des limites imposées par le matériel disponible (générateur utilisé : MF TIG), une autre bobine nous permettant de travailler à plus faible fréquence.

Pour dimensionner la bobine, la formule simplifiée de Nagaoka [ERN09] a été utilisé :



$$L_{ind} = \frac{n^2 \times (2r)^2}{45 \times (2r) + 100 \times h} \qquad \textbf{D.I.1}$$

Avec :

- r : rayon en cm,
- h : hauteur en cm,
- n : nombre de spires,
- L_{ind} : inductance de la bobine en µH.

Afin de déterminer L_{ind}, on a utilisé la formule mathématique [notice générateur] donnant la fréquence de sortie en fonction de C_{tot} et L_{tot} :

$$f = \frac{1}{2\pi.\sqrt{L_{tot}.C_{tot}}} \qquad \textbf{D.I.2}$$

La valeur de C_{tot} étant fixée par les capacités à notre disposition, la valeur de f a été choisie afin que l'on puisse, avec les moyens dont on dispose, dimensionner une bobine permettant d'atteindre la valeur de L_{tot} nécessaire. Afin d'avoir une marge de manœuvre, C_{tot} a été fixée à 1680 nF (valeur intermédiaire parmi celles disponibles). La fréquence visée étant de 50 kHz (valeur la plus faible pouvant être atteinte), cela conduit à une valeur de L_{tot} de 6 µH (Equation D.I.2).

Le coffret d'induction présente une inductance variable L_v pouvant aller de 0 à 0,6 µH. comme précédemment, on choisit une valeur de L_v intermédiaire soit 0,4 µH. Sachant que :

$$L_{tot} = L_v + L_{ind} \qquad \textbf{D.I.3}$$

on en déduit que l'inductance de la bobine doit être égale à 5,6 µH. A partir de cette valeur et de l'équation D.I.1, on peut dimensionner la bobine et on trouve : ***h = 36 mm, r = 30 mm et n = 10*** (Figure D.I.6 (b)). La bobine ainsi dimensionnée, associée à un coffret présentant une capacité de 1680 nF et une inductance variable de 0,4 µH, doit permettre de travailler à une fréquence de 50 kHz. Comme on peut le voir sur la Figure D.I.6 (b), les dimensions de la bobine sont à la limite du réalisable car pour réaliser 10 spires (sans contact, d'où l'isolant) sur une aussi petite hauteur, il faut utiliser un tube en cuivre d'un diamètre très petit (2,5 mm), qui ne permet pas d'avoir une grande circulation d'eau de refroidissement dans la bobine. Pour travailler à cette fréquence, le diamètre intérieur de la bobine a dû être agrandi par rapport à la bobine de 150 kHz, entrainant une épaisseur de l'entrefer, zone entre la bobine et l'échantillon, plus importante. Or une épaisseur de l'entrefer élevée est défavorable pour le transfert d'énergie : il est donc nécessaire de maintenir une distance assez faible entre la bobine et l'échantillon.

Afin de vérifier la valeur de la fréquence imposée par ces deux bobines, des mesures à l'oscilloscope ont été réalisées et ont confirmé une fréquence de 147 kHz pour la première bobine et de 47 kHz pour la seconde.

Bien qu'il n'y ait qu'un facteur 3 entre les deux fréquences, et donc un facteur de 0,6 sur les deux profondeurs de pénétration (**$\delta_{150\ kHz}$ =0,6 x $\delta_{50\ kHz}$**) (cf. Partie A.I.2), des expériences de frittage

par induction ont été menées aux deux fréquences afin de voir si une légère diminution de celle-ci avait un effet sur le chauffage et le frittage du nickel.

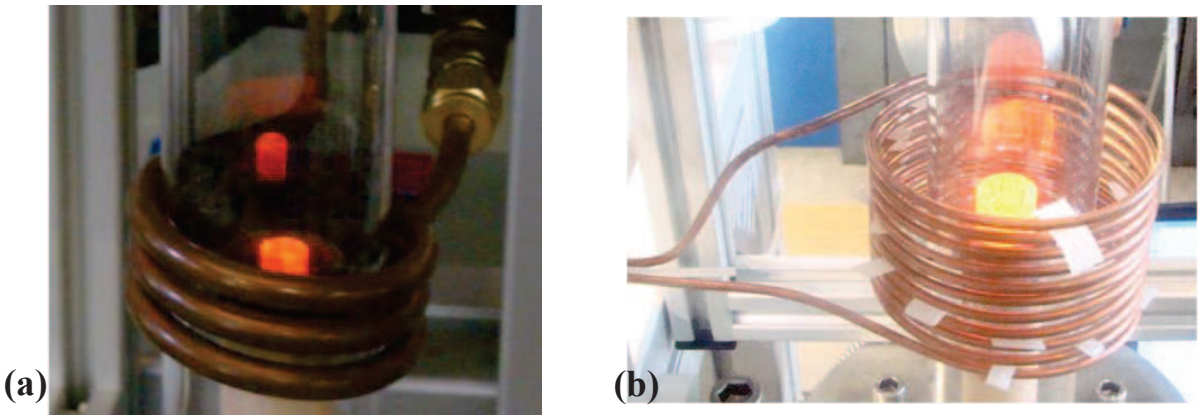


Figure D.I.6 : Bobines utilisées pour les expériences de frittage par induction : (a) 150 kHz et (b) 50 kHz.

II. Frittage conventionnel et énergie d'activation

1. Frittage conventionnel

Les expériences de frittage conventionnel ont été réalisées dans un dilatomètre sous atmosphère réductrice He/H_2 (4%vol.) avec quatre vitesses de chauffage différentes (1,6 - 4 - 10 et 25°C/min) jusqu'à 1000°C sans palier isotherme. Les durées de ces cycles de frittage sont comprises entre 1h et 11h. Les variations de la densité relative et de la vitesse de densification en fonction de la température sont tracées sur la Figure D.II.1. L'augmentation de la vitesse de chauffage entraîne logiquement un décalage des courbes vers les hautes températures. Cette figure montre que la densification du matériau débute entre 200 et 300°C quelle que soit la vitesse de chauffage comme l'illustrent les travaux de Bhattacharjee et al. [BHA07] et que la vitesse de densification est maximale vers 510, 540, 590 et 640°C, pour respectivement 1.6, 4, 10 et 25°C/min. Quelle que soit la vitesse de chauffage, les courbes de vitesse de densification en fonction de la température présentent un léger épaulement avant le pic principal ; cet épaulement peut s'expliquer par la répartition granulométrique de la poudre initiale, présentant une fraction de grains de taille plus faible [SAT95]. Sur les courbes de vitesse de densification, la séparation du pic principal et de l'épaulement semble être d'autant plus marquée que la vitesse de chauffage est élevée ce qui pourrait expliquer le double pic à 25°C/min (décalage vers les hautes températures). La densité relative finale obtenue à l'issue de ces cycles de frittage baisse (de 98,6% à 96,6%) quand la vitesse de chauffage augmente.

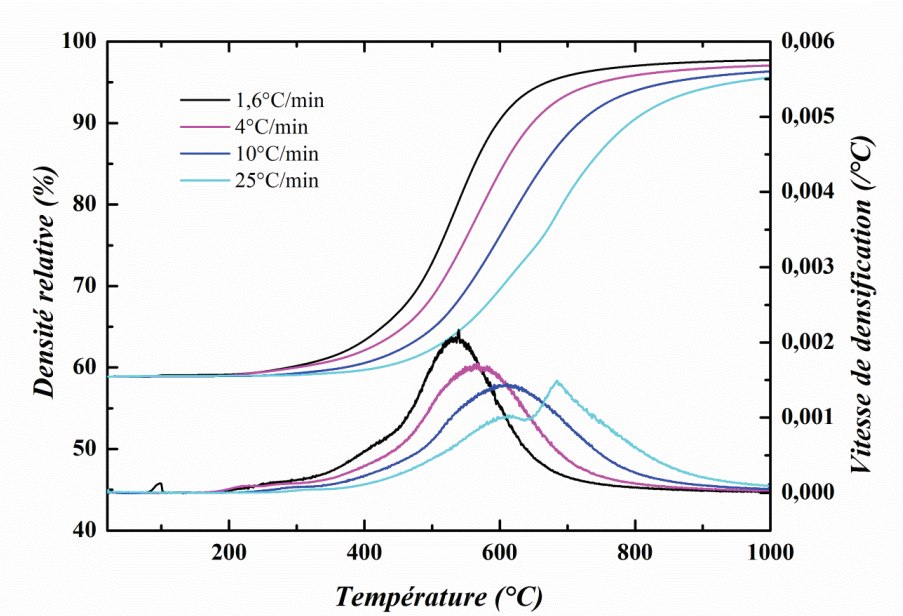


Figure D.II.1 : Variations de la densité relative et de la vitesse de densification de la poudre de nickel ($Ø_{BET}$ = 760 nm) en fonction de la température de frittage pour quatre vitesses de chauffage (1.6, 4, 10 et 25°C/min).

Les microstructures caractéristiques d'échantillons de nickel obtenues après frittage conventionnel à 10 et 25°C/min jusqu'à 1000°C sont présentées sur la Figure D.II.2. Les micrographies révèlent une taille de grains moyenne d'environ 20 µm. La Figure D.II.2 met également en évidence la présence de macles dans la microstructure des échantillons. Ce phénomène est prévisible d'après la littérature car la formation de macles est favorable à la diminution de l'énergie globale des joints de grains au cours de la croissance de grains comme on a pu le voir précédemment (Partie A.II.1) [BHA07 - FUL51]. Les microstructures obtenues après frittage conventionnel sont similaires à celles présentées par Bhattacharjee et al. [BHA07], avec une taille de grains pouvant aller

jusqu'à 35 µm et la présence de macles, et par Charmond et al. [CHA09a] (même poudre : $Ø_{BET}$ de 760 nm), avec une taille de grains d'environ 20 µm et également la présence de macles. Contrairement aux microstructures présentées par Bhattacharjee et al. [BHA07] et par Charmond et al. [CHA09a], les trous visibles sur les micrographies (Figure D.II.2) sont majoritairement attribuables à la porosité des échantillons après frittage ; la révélation de la microstructure par un polissage à la silice colloïdale permet de réduire fortement la création de trous supplémentaires apparaissant lors d'une attaque chimique. On peut voir que la porosité, majoritairement intra-granulaire, est répartie de manière homogène dans le matériau.

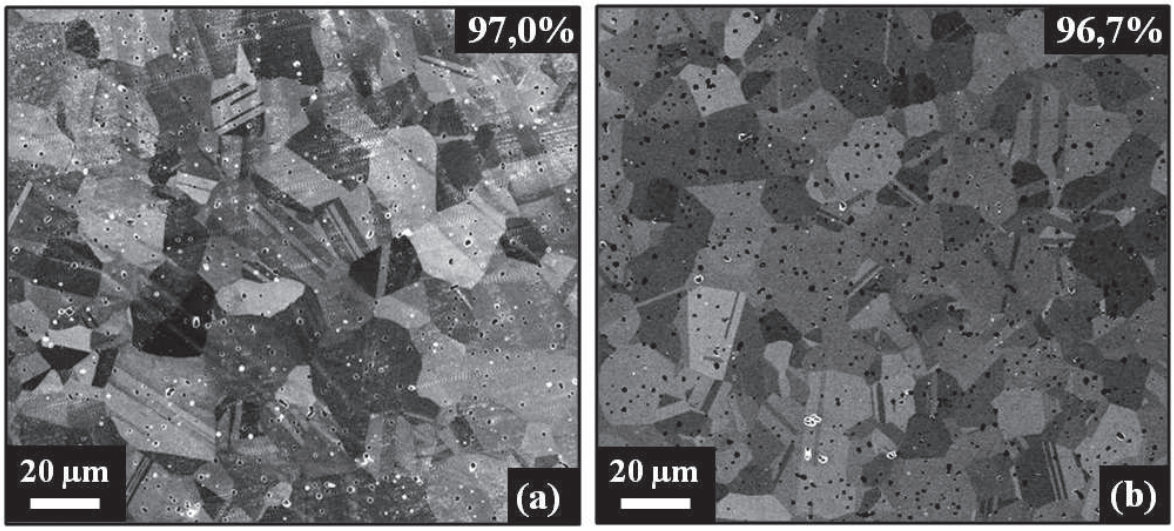


Figure D.II.2 : Micrographies MEB au cœur d'échantillons de nickel, frittés conventionnellement jusqu'à 1000°C sans palier isotherme, pour deux vitesses de chauffage différentes : (a) 10°C/min et (b) 25°C/min.

2. Energie d'activation apparente et Master Sintering Curve

a. Energie d'activation apparente

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer la valeur de l'énergie d'activation apparente pour le frittage de cette poudre de nickel (760 nm) : la méthode de Wang et Raj [WAN90] et celle dite de la Master Sintering Curve « MSC » [SU96]. Ces deux méthodes ont été décrites en détails dans la partie B.II.2.b et utilisent les données obtenues à partir d'essais de frittage à différentes vitesses de chauffage.

La Figure D.II.3 montre le diagramme d'Arrhenius pour les vitesses de densification de cette poudre de nickel. La pente des courbes permet de calculer l'énergie d'activation apparente pour le frittage à différents états de frittage de l'échantillon de nickel, c'est-à-dire à différentes valeurs de la densité relative (cf. partie B.II.2.b). Ce diagramme nous permet ainsi de déterminer une énergie d'activation apparente moyenne pour le frittage de cette poudre de Ni d'environ 106 ± 10 kJ/mol. On peut également voir que les différentes courbes (Figure D.II.3 (a)) sont quasi parallèles ; la Figure D.II.3 (b) met en évidence une légère tendance à la baisse régulière de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la densité relative. Ces observations suggèrent qu'un seul mécanisme de frittage est prédominant sur la gamme de densités relatives observées.

La méthode de la « Master Sintering Curve » (MSC) permet de déterminer l'énergie d'activation apparente moyenne pour le frittage (partie B.II.2.b). Cette méthode consiste à tracer l'évolution de la densité relative en fonction du log [$\Theta(t,T(t))$] pour différentes vitesses de chauffage en fixant arbitrairement, dans un premier temps, l'énergie d'activation apparente E_a. En faisant varier

la valeur de E_a, on calcule la moyenne des carrés résiduels (c'est-à-dire la moyenne des écarts entre les courbes) nous permettant ainsi d'obtenir la Figure D.II.4. La valeur minimale de la moyenne des carrés résiduels (« Erreur ») donne la valeur de l'énergie d'activation apparente pour le frittage de cette poudre de nickel qui correspond à environ 100 kJ/mol (Figure D.II.4).

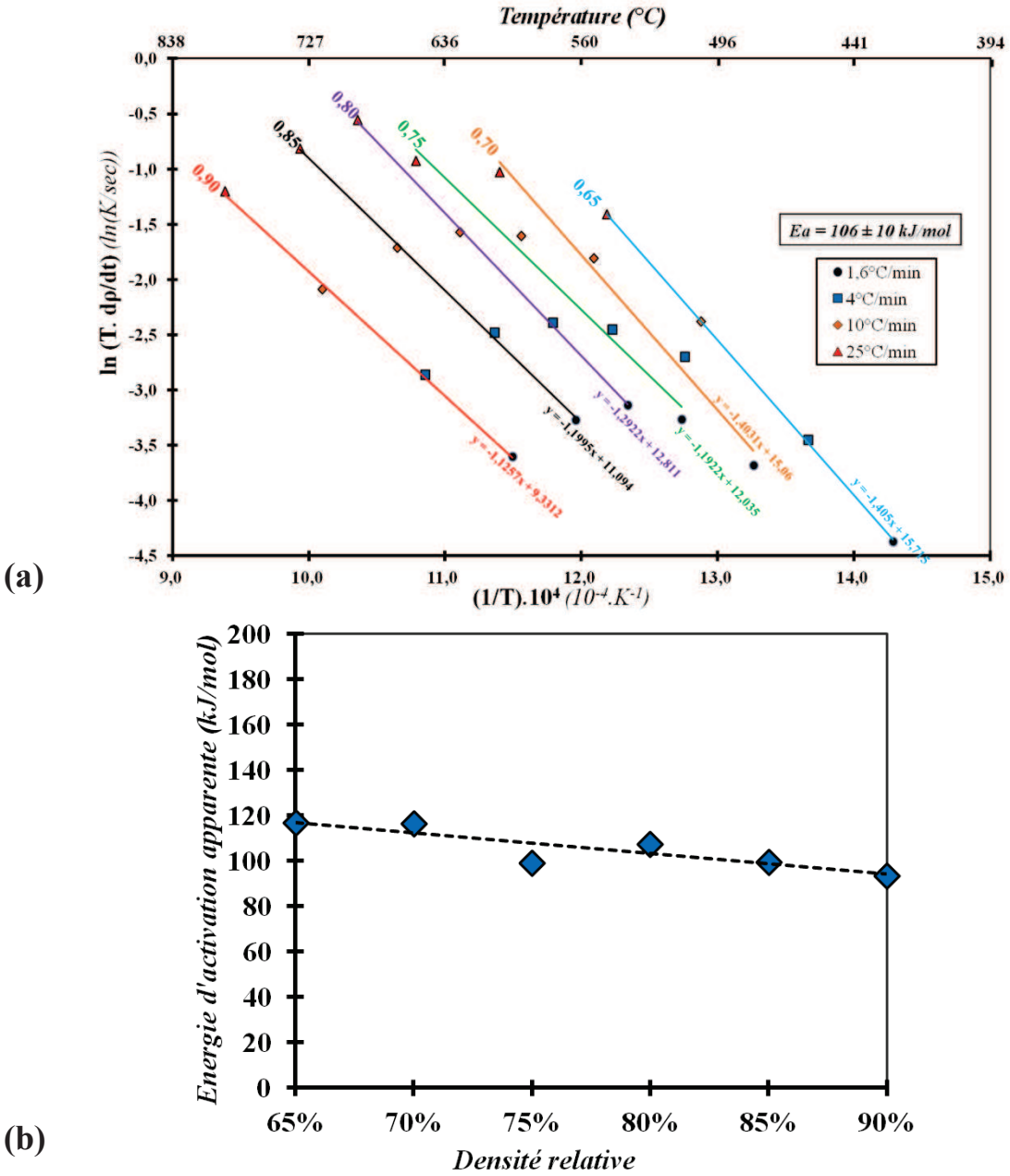


Figure D.II.3 : (a) Diagramme d'Arrhenius des vitesses de densification d'essais de frittage à vitesses de chauffage constantes de la poudre de Ni - (b) Variations de l'énergie d'activation apparente pour le frittage du nickel en fonction de la densité relative.

La méthode de Wang et Raj [WAN90] met en évidence la prédominance d'un seul mécanisme de densification sur toute la gamme de température (valeur moyenne de l'énergie d'activation de 106 kJ/mol, Figure D.II.3 (a)). Quelque soit la méthode de détermination, la valeur de l'énergie d'activation apparente pour le frittage de cette poudre de nickel (760 nm) est voisine de 100 kJ/mol, valeur proche de l'énergie d'activation apparente pour le frittage du nickel polycristallin (non nanocristallin) reportée dans la littérature (115 kJ/mol) et attribuée à un mécanisme de diffusion aux joints de grains prédominant [PAN07].

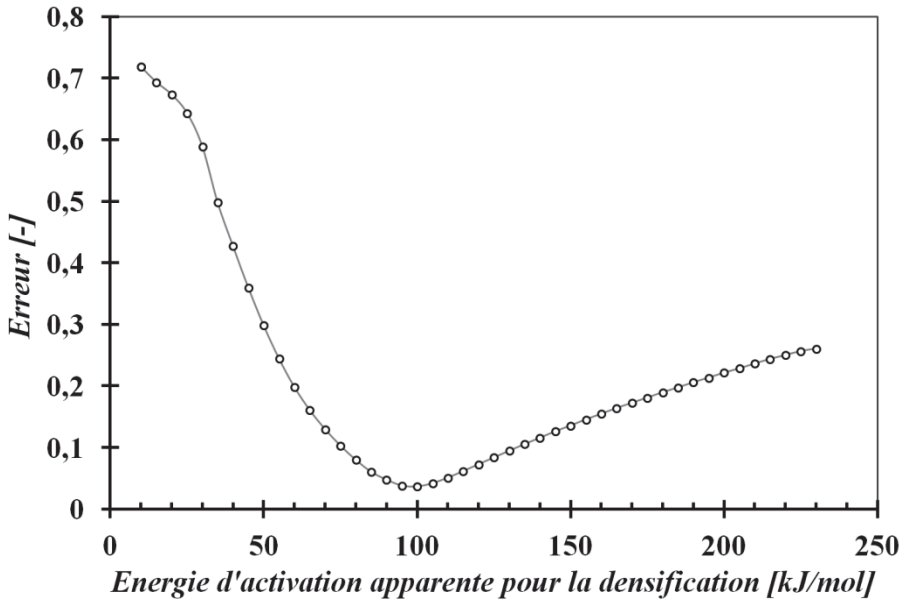


Figure D.II.4 : Variations de la moyenne des carrés résiduels en fonction de l'énergie d'activation apparente E_a pour le frittage de la poudre de nickel Inco-type 110 PM (Méthode MSC).

c. Master Sintering Curve, MSC

La méthode MSC permet surtout, à partir de la valeur de l'énergie d'activation apparente moyenne, d'établir l'équation d'une courbe unique, *la MSC*, décrivant le comportement au frittage conventionnel d'un matériau pour un état initial fixé (densité relative à cru définie), quel que soit le cycle thermique.

Dans le cas de cette poudre de nickel (760 nm), l'énergie d'activation apparente a été déterminée précédemment à environ E_a = 100 kJ/mol par deux méthodes différentes. Pour cette valeur, l'ensemble des courbes « densité relative en fonction du log [Θ(t,T(t))]», obtenues expérimentalement à différentes vitesses de chauffage, sont superposées comme le montre la Figure D.II.5.

La littérature propose différentes versions générales de l'équation de la MSC [BLA09 - STC09]. Nous avons choisi la formule proposée par Fantozzi et al. [STC09], décrivant le mieux la MSC :

$$\rho = \rho_0 + \frac{a}{\left(1 + \exp\left(-\frac{\log(\Theta) - \log(\Theta_0)}{b}\right)\right)^c} \qquad \textbf{D.II.1}$$

Où :

- ρ_0 : densité relative initiale,
- $\log(\Theta_0)$: valeur du $\log(\Theta)$ au point d'inflexion,
- a, b, c : trois paramètres à ajuster.

L'ajustement de ces paramètres a été fait dans notre cas avec le logiciel Matlab® et a conduit aux valeurs suivantes :

a = 0,3825, b = 0,4761, c = 0,8778.

La Figure D.II.6 montre que la courbe continue rouge obtenue par le calcul avec cette équation se superpose relativement bien aux courbes expérimentales. L'équation de la MSC obtenue va ainsi nous permettre d'estimer le comportement en frittage conventionnel de cette poudre de nickel quelque soit le cycle thermique, même pour des vitesses de chauffage très élevées impossibles à atteindre dans des

fours classiques (vitesse de chauffage maximale dans un dilatomètre : 30°C/min) ; l'objectif étant de comparer par la suite les expériences de frittage conventionnel et par induction pour des vitesses rapides de chauffage.

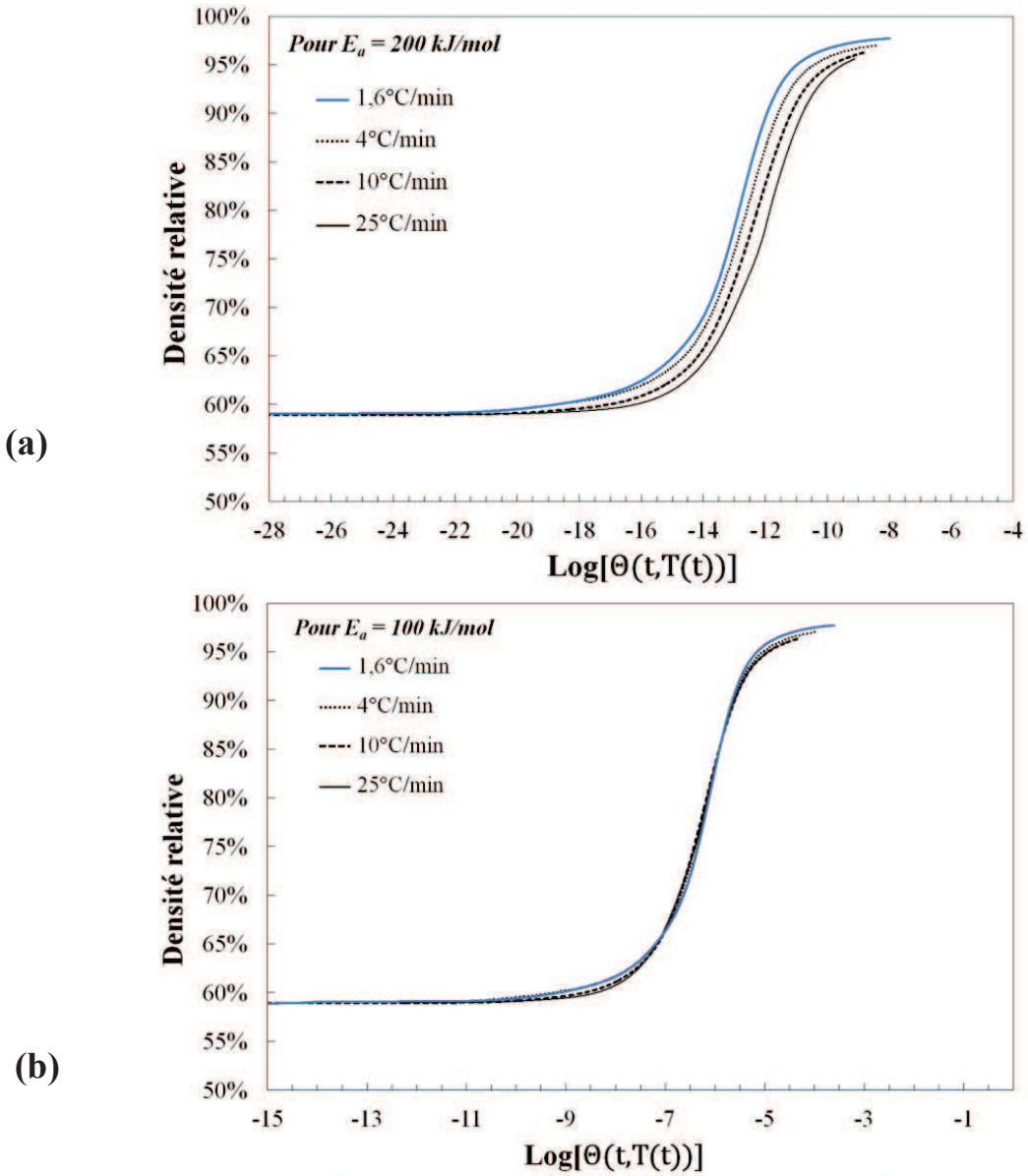


Figure D.II.5 : Illustration de l'effet de la valeur de l'énergie d'activation dans la méthode MSC : (a) 200 kJ/mol, décalage des courbes - (b) 100 kJ/mol, superposition des courbes.

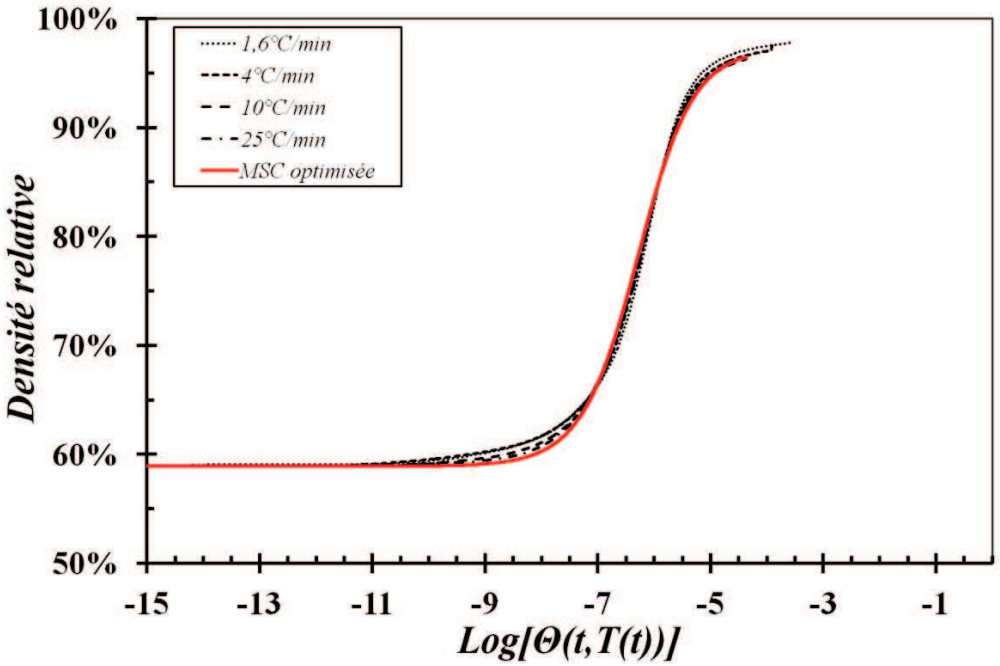


Figure D.II.6 : Cette image représente la MSC construite à partir des données expérimentales obtenues lors du frittage de comprimés de nickel à différentes vitesses de chauffage constantes avec E_a = 100 kJ/mol. La courbe continue rouge représente la densité relative en fonction de log [Θ(t,T(t))] calculée à partir de l'équation de la MSC déterminée à partir des valeurs expérimentales et définie sur cette figure.

3. Conclusion

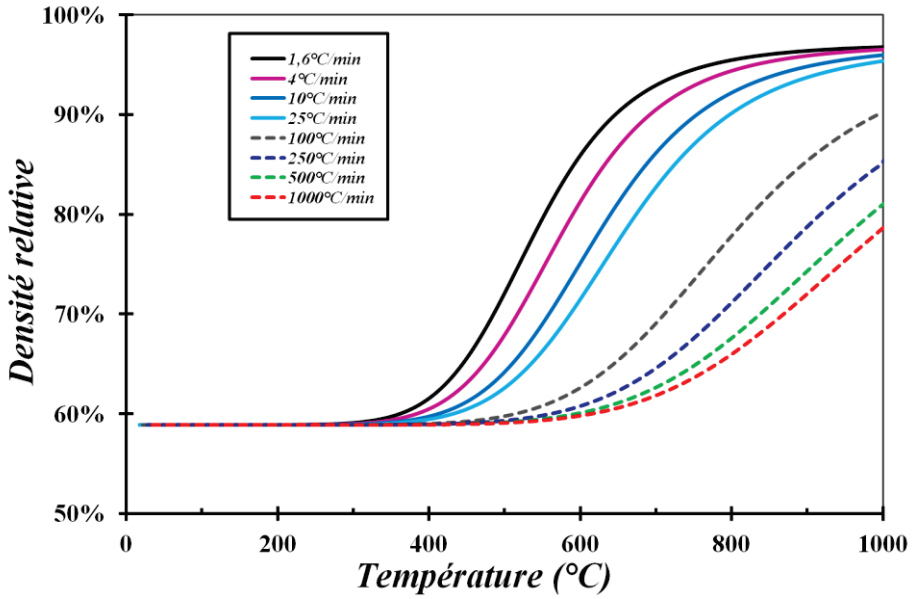


Figure D.II.7 : Comportement en frittage d'un comprimé de nickel (densité à cru de 59%) extrapolé à partir de l'équation de la MSC (Equation D.II.1) pour différentes vitesses de chauffage de lentes à très rapides (1000°C/min).

L'étude du frittage conventionnel de la poudre de nickel « Inco-type 110 PM nickel powder » ($Ø_{BET}$ = 760 nm) permet d'avoir de nombreuses données concernant le comportement en frittage et les microstructures caractéristiques obtenues après un chauffage conventionnel. Ces données seront utilisées par la suite pour étudier, interpréter et discuter le frittage par induction de cette même poudre.

L'énergie d'activation apparente pour le frittage de cette poudre de Ni a également pu être déterminée, à partir des expériences de frittage conventionnel, en utilisant deux techniques différentes. Ces deux méthodes ont conduit à une même valeur de 100 kJ/mol en moyenne, interprétée dans la littérature comme étant due à un mécanisme de diffusion aux joints de grains prédominant [PAN07].

A partir des expériences menées à des vitesses de chauffage comprises entre 1,6 et 25°C/min, l'équation de la courbe MSC a pu être établie. Cette équation va nous permettre, pour un état initial donné, d'extrapoler le comportement en frittage conventionnel de cette poudre pour des vitesses de chauffage lentes (1,6 à 25°C/min, gamme de vitesses étudiées expérimentalement) à très rapides (100°C/min et plus, expériences non réalisables dans des fours classiques), comme l'illustre la Figure D.II.7. Ces données nous serviront également par la suite pour l'étude du frittage par induction.

III. Frittage par induction

1. Fréquence et profondeur de pénétration

Comme mentionné précédemment (Partie A.I.2), la profondeur de pénétration δ [m] du champ électromagnétique dépend des propriétés du matériau (conductivité électrique σ [S/m] et perméabilité magnétique relative μ_r) et de la fréquence f [Hz] :

$$\delta = 503{,}3 \times \sqrt{\frac{1}{f.\sigma.\mu_r}} \qquad \textit{D.III.1}$$

Si l'on considère dans un premier temps le cas d'un échantillon massif (densité de 100%) l'évolution de la conductivité du massif σ_{massif} est tracée en fonction de la température sur la Figure D.III.1 ; comme attendu, la conductivité du massif diminue avec la température. A partir de ces valeurs, on peut estimer la profondeur de pénétration du champ dans l'échantillon massif en fonction de la fréquence en utilisant l'équation D.III.1. La brusque variation observée pour les deux fréquences à 358°C environ est liée au changement de valeur de la perméabilité magnétique relative μ_r du matériau avec la température de Curie (égale à 358°C dans le cas du nickel)[1]. Comme attendu (Equation D.III.1), l'épaisseur de peau δ diminue quand la fréquence augmente (facilement observable au-delà de 400°C ; la profondeur de pénétration est environ 1,7 fois plus grande lorsque la fréquence est divisée par 3 (**$\delta_{50} \approx 1{,}7 \times \delta_{150}$**). En deçà de 400°C ; la profondeur de pénétration est très faible, inférieure à 24 µm. Au-delà de la température de Curie, la profondeur de pénétration augmente brusquement : pour une fréquence de 50 kHz, elle est de l'ordre de 1,6 mm (et de 0,9 mm à 150 kHz). Dans le cas d'un échantillon massif, même pour une fréquence de 50 kHz, le chauffage par induction serait essentiellement un chauffage en surface puis la transmission de chaleur vers le cœur se ferait alors par conduction thermique.

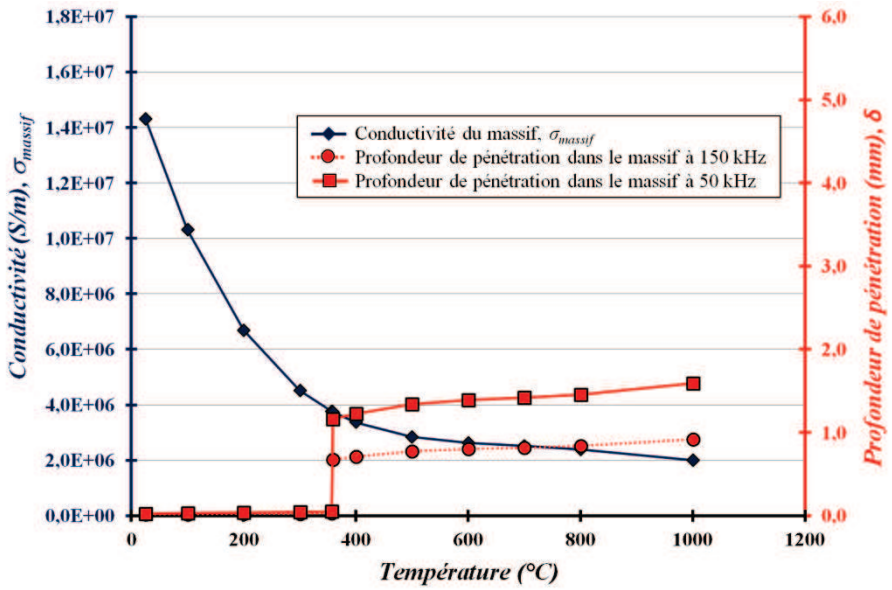


Figure D.III.1 : Estimation, en fonction de la température et pour les deux fréquences utilisées 50 et 150 kHz, de la profondeur de pénétration δ du champ électromagnétique (EM) dans un échantillon massif de nickel à partir de la valeur de la conductivité σ_{massif}.

[1] Pour le nickel : $\mu_r = 600$ pour $T < T_{Curie}$ et $\mu_r \approx 1$ pour $T > T_{Curie}$, le matériau devient alors paramagnétique pour $T > T_{Curie}$.

Au cours du frittage, la densité de l'échantillon varie. Par conséquent, la conductivité électrique apparente du matériau évolue (contacts entre les particules). Afin d'évaluer la profondeur de pénétration du champ dans le matériau au cours du frittage, la conductivité électrique de comprimés de Ni, ayant subi un chauffage à vitesse constante (10°C/min) jusqu'à une température T_f comprise entre 100 et 1000°C puis un refroidissement rapide, a été déterminée en utilisant la méthode « 4 pointes ».

Jusqu'à $T_f = 400$°C environ, la conductivité électrique apparente augmente sans variation significative de la densité (Figure D.III.2 – pas de variation de la porosité). Au-delà de 400°C, la conductivité croit de manière régulière avec la température maximale de frittage. En-dessous de 400°C, on peut supposer que la montée en température sous atmosphère hydrogénée contribue à réduire l'oxyde de surface résiduel et à éliminer les additifs organiques et les éventuels gaz adsorbés, pouvant agir comme isolant partiel entre les particules, hypothèses également avancées par Conta en 1977 [CON77]. En deçà de 400°C, d'après la courbe de densification à 10°C/min en conventionnel (Figure D.II.1), l'augmentation de la conductivité peut également être attribuée en partie à la formation de cous entre les particules de Ni mais sans ou avec très peu de densification. Au-delà de 400°C, il semble évident que l'augmentation quasi linéaire de la conductivité avec la densité soit due à la densification du comprimé liée au cycle de frittage. L'allure de la courbe suggère que la conductivité électrique d'un échantillon fritté jusqu'à une densité proche de la densité théorique se rapproche de celle du matériau massif.

La Figure D.III.2 montre que le déliantage réalisé sous He/H_2 à 250°C pendant 3h (montée en température à 120°C/h) permet, en plus d'éviter la fissuration des échantillons (Partie B.I.3.b), d'augmenter significativement la conductivité électrique apparente des comprimés de nickel avant frittage par induction.

A partir de ces valeurs expérimentales obtenues lors d'un chauffage lent (Figure D.III.2), nous allons évaluer l'évolution correspondante de la profondeur de pénétration du champ dans un comprimé de nickel au cours d'un chauffage par induction. La méthode utilisée est décrite en détails dans la Partie B.I.2.b.iii.

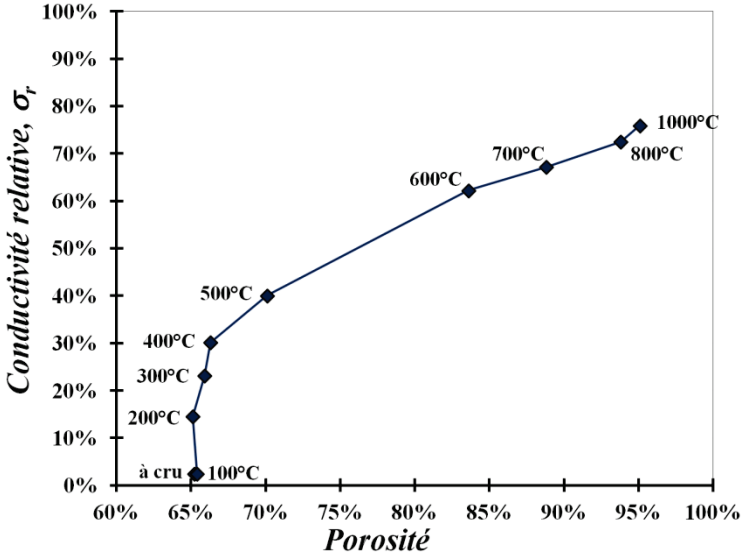


Figure D.III.2 : Effet du frittage sur la conductivité électrique relative σ_r d'un comprimé de nickel : valeurs mesurées à température ambiante après différents cycles de frittage conventionnel sous He/4%H_2 (vitesse de chauffage : 10°C/min et température de frittage : 100 à 1000°C).

Dans notre cas, la densité de l'échantillon évolue au cours du frittage ; de plus, la variation de la densité est différente s'il s'agit d'un chauffage lent (10 à 25°C/min) ou d'un chauffage ultra-rapide (> 900°C/min).

La Figure D.III.3 permet de considérer dans un premier temps le cas d'un chauffage *lent* par induction (10°C/min). Les valeurs de la conductivité électrique du poreux σ_{poreux} sont approximées par celles mesurées lors d'un chauffage conventionnel (Figure D.III.2) ; on fait l'hypothèse que l'évolution de la densité relative n'est pas très différente entre les deux méthodes pour une vitesse de chauffage proche. Contrairement à la conductivité du massif, celle du poreux augmente progressivement avec la température ; cette observation s'explique par l'augmentation de la conductivité au cours du frittage (formation de cous puis augmentation de la densité (cf. Figure D.III.2)) qui est supérieure à la diminution de la conductivité du massif avec la température. On peut alors estimer la profondeur de pénétration du champ dans un échantillon poreux lors d'un chauffage lent. En-deçà de la température de Curie, la profondeur de pénétration est très faible (< 0,16 mm) quelle que soit la fréquence. Au-delà de cette température, aux environs de 400°C, la profondeur de pénétration est de 2,2 mm à 50 kHz et diminue progressivement jusqu'à 1,8 mm à 1000°C (pour f = 150 kHz, à 400°C δ = 1,9 mm et à 1000°C, δ = 1 mm). Lors d'un chauffage lent par induction et à partir de l'estimation de la profondeur de pénétration, le chauffage d'un échantillon poreux semble se faire essentiellement par production de chaleur (effet Joule) près de la surface puis par conduction thermique à cœur même pour une fréquence de 50 kHz.

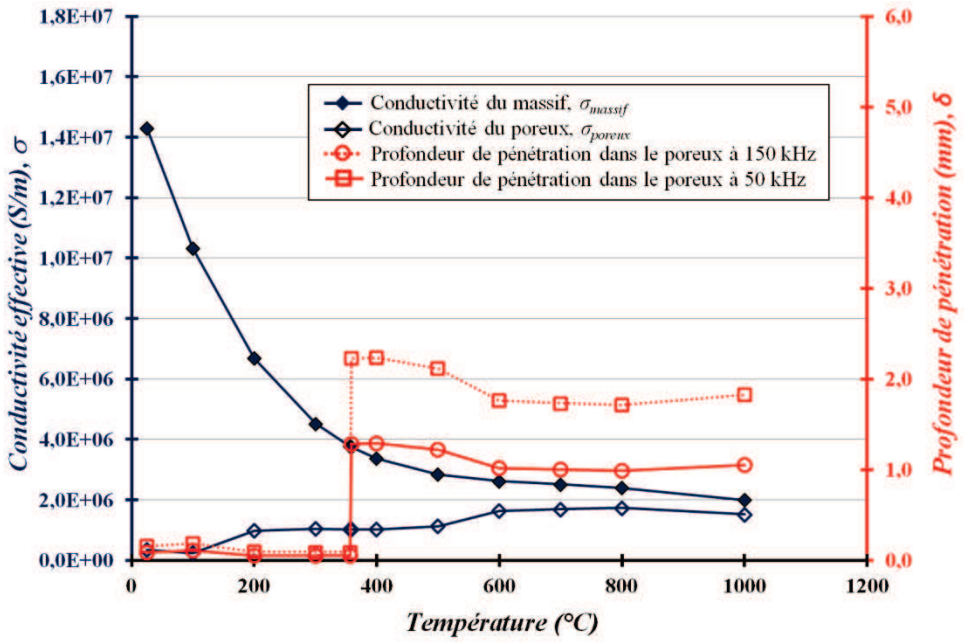


Figure D.III.3 : Evaluation de la profondeur de pénétration du champ EM dans un échantillon poreux de nickel au cours du frittage, en fonction de la température et de la fréquence de travail (50 ou 150 kHz) et à partir de l'évolution estimée de la conductivité du poreux lors d'un chauffage lent.

Le cas d'un chauffage par induction ultra-rapide (> 900°C/min) d'un échantillon poreux est illustré sur la Figure D.III.4. Dans ce cas, on fait l'hypothèse que l'augmentation de la température est tellement rapide que la densité de l'échantillon varie très peu pendant le chauffage jusqu'à 800 ou 1000°C (décalage classique du début de frittage à grande vitesse de chauffage comme on a pu l'observer en frittage conventionnel) ; la conductivité électrique de l'échantillon à température ambiante est alors supposée égale à celle mesurée après déliantage (~ 10-15%). Sachant que la conductivité électrique du massif diminue avec la température, cela explique l'évolution observée sur la Figure D.III.4 de la conductivité du poreux entre 20 et 1000°C lors d'un chauffage rapide. On peut évaluer la profondeur de pénétration du champ dans ces conditions. Comme précédemment, en dessous de la température de Curie, la profondeur de pénétration est très faible ; par contre à 400°C et pour une fréquence de 50 kHz, la profondeur de pénétration dans le poreux est de l'ordre de 4 mm et

monte jusqu'à 5 mm à 1000°C (pour f = 150 kHz, à 400°C δ = 2,2 mm et à 1000°C δ = 2,9 mm). Un chauffage par induction ultrarapide semble ainsi conduire à un chauffage plus en profondeur dans la gamme de température où les mécanismes de frittage sont actifs.

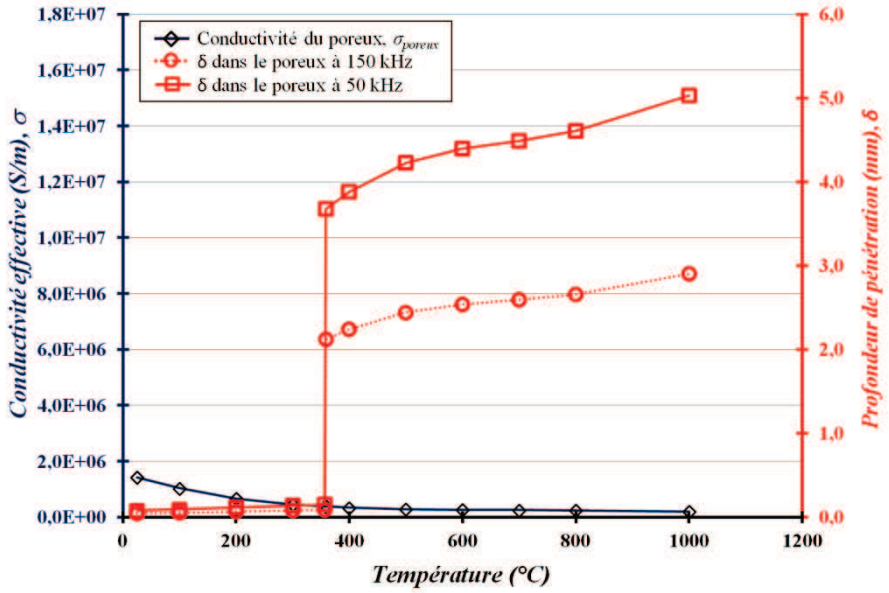


Figure D.III.4 : Evaluation de la profondeur de pénétration du champ EM dans un échantillon poreux de nickel au cours du frittage, en fonction de la température et de la fréquence de travail (50 ou 150 kHz) et à partir de l'évolution estimée de σ_{poreux} lors d'un chauffage ultrarapide.

Ces données, résumées dans le Tableau D.III.1, seront utilisées par la suite pour analyser et discuter les résultats obtenus à l'issue des expériences de frittage par induction d'échantillons de nickel.

Tableau D.III.1 : Récapitulatif des profondeurs de pénétration estimées en fonction de la vitesse de chauffage, de la fréquence et de la température.

Profondeur de pénétration, δ	**50 kHz**		**150 kHz**	
	400°C	**1000°C**	**400°C**	**1000°C**
Chauffage lent	2,2 mm	1,8 mm	1,9 mm	1,0 mm
Chauffage ultra-rapide	4,0 mm	5,0 mm	2,2 mm	3,0 mm

2. Frittage par induction à 150 kHz

a. Chauffage

Notre objectif étant de réaliser du frittage par induction, la première condition à satisfaire est évidemment de suffisamment chauffer le matériau.

La Figure D.III.5 représente l'évolution de la température, mesurée sur la surface supérieure d'un échantillon de nickel, en fonction du temps. Le pyromètre bi-chromatique utilisé présente une gamme de mesures entre 500 et 2200°C et ne donne pas d'indication tant que la température ne dépasse pas 500°C. Ces expériences, réalisées à puissance fixée jusqu'à la température de frittage (1,5 kW) sans contrôle de la rampe de chauffage, montrent qu'il est possible par induction d'atteindre des températures suffisantes pour le frittage du nickel (1000°C). La Figure D.III.5 montre également que l'installation permet de maintenir une température constante en adaptant la puissance et de réaliser ainsi des paliers de frittage à température constante. Une particularité de l'installation de chauffage par induction est également mise en évidence par la : Evolution de la température en fonction du temps

lors de différentes expériences de frittage du nickel par induction à 150 kHz, avec une puissance fixe jusqu'à ce que la température de frittage soit atteinte. : la vitesse de chauffage atteinte dans ces conditions peut être très élevée (1000°C/min) et permet d'avoir des temps de cycle de frittage très courts, inférieurs à 15 min (même avec un maintien en température de 10 min), contre des temps de cycle pouvant aller de 1h à 11h en frittage conventionnel (cf. Partie D.II.1).

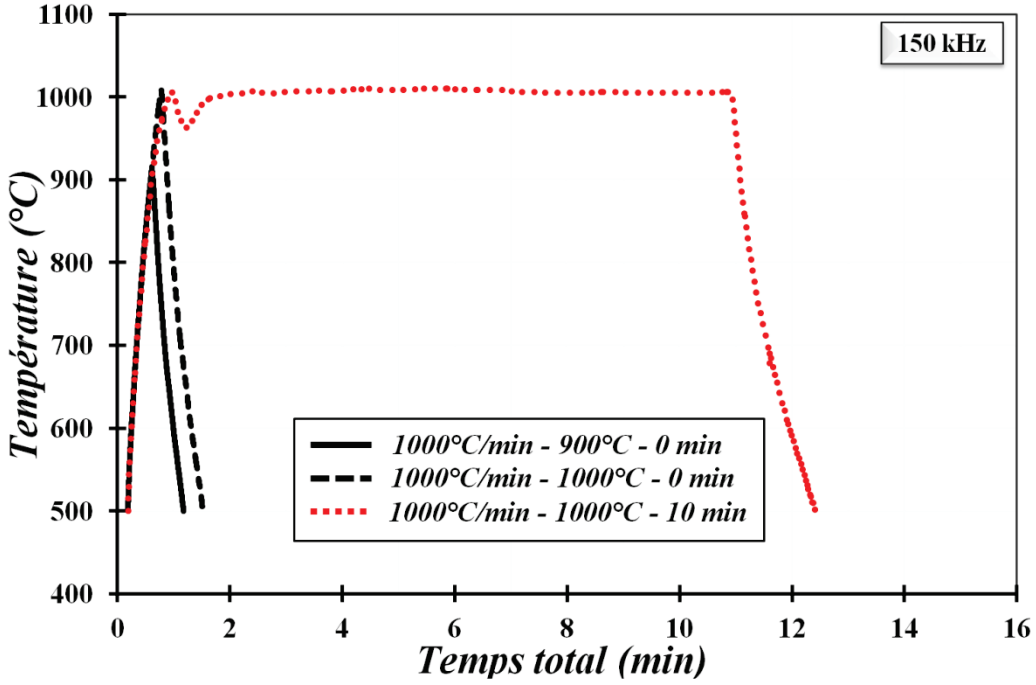


Figure D.III.5 : Evolution de la température en fonction du temps lors de différentes expériences de frittage du nickel par induction à 150 kHz, avec une puissance fixe jusqu'à ce que la température de frittage soit atteinte.

Comme le montre la Figure D.III.6, il est également possible de maintenir avec une assez bonne précision une vitesse de chauffage modérée (25°C/min), jusqu'à une température suffisante pour le frittage (1000°C) en augmentant progressivement la puissance du générateur. Ce cycle à vitesse modéré (montée en température modérée par une augmentation régulière de la puissance) permet également de voir qu'il n'y a pas de phénomène d'emballement thermique (accélération plus ou moins brutale de la montée en température) nécessitant d'anticiper et de diminuer la puissance comme dans le cas d'un chauffage par micro-ondes direct (cf. Partie A.I.1 et Partie A.II.1.b).

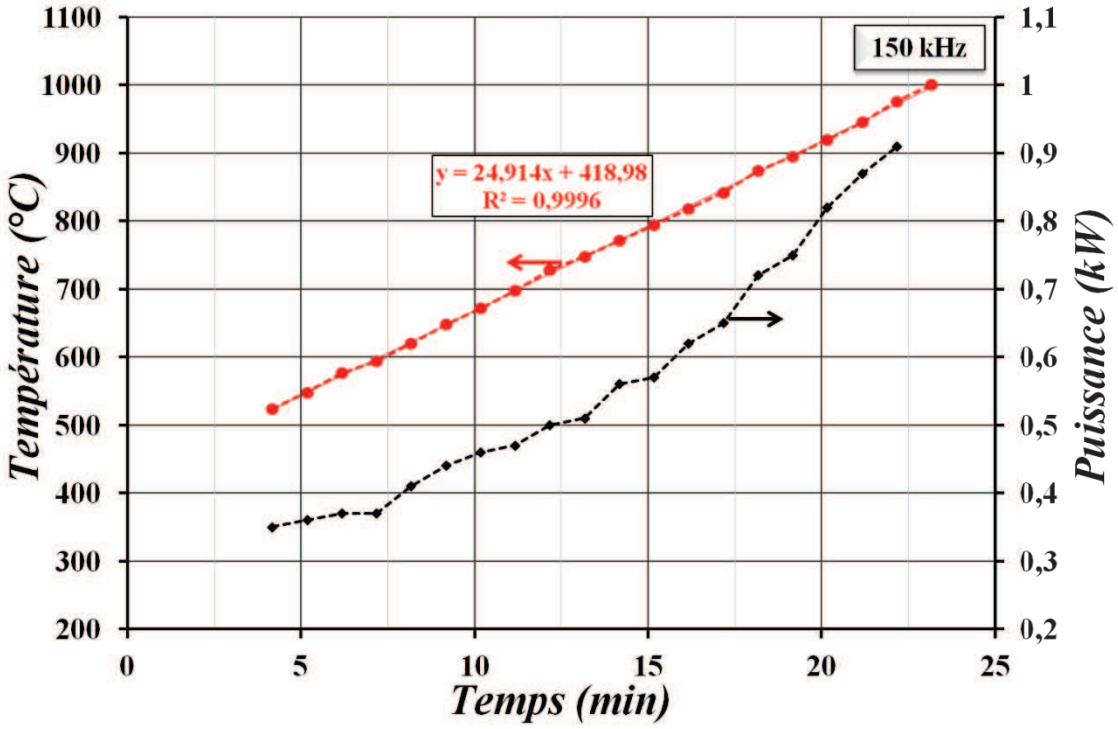


Figure D.III.6 : Ajustement de la puissance du générateur pour contrôler une vitesse de chauffage constante lors d'une expérience de frittage par induction à 150 kHz.

Ces observations montrent que le chauffage par induction à une fréquence de 150 kHz permet d'atteindre des températures suffisantes pour le frittage du nickel (environ 1000°C). L'installation permet également de maitriser la rampe de montée en température, autorisant ainsi des vitesses de chauffage faibles (~10°C/min) à très élevées (1000°C/min), par asservissement manuel de la puissance du générateur. Le chauffage par induction permet aussi de réduire considérablement les temps de cycle grâce aux vitesses de chauffage très élevées pouvant être atteintes ; comparée à des cycles de frittage conventionnel à 4°C/min et 25°C/min, l'induction permet de diviser le temps total respectivement par un facteur 18 et 4.

Les conditions nécessaires pour le frittage d'un matériau pouvant être obtenues grâce à l'installation de chauffage par induction (température suffisante notamment), nous allons maintenant analyser les expériences de frittage par induction à 150 kHz en termes de densification dans un premier temps puis par l'analyse macro et microscopique des échantillons.

b. Densification

Les expériences de frittage par induction ont été réalisées sous flux d'He/H_2 (4%vol.), dans une configuration de chauffage direct (sans suscepteur autour de l'échantillon), en faisant varier la vitesse de chauffage et le temps de maintien à haute température (cf. Partie D.I, pour plus de détails sur l'installation). L'ensemble de ces expériences est résumé dans le Tableau D.III.2.

Comme nous avons vu dans le chapitre précédent (Partie D.II.2), l'équation de la MSC a été déterminée pour décrire le comportement d'un comprimé à cru de nickel (densité relative initiale de 59%) en frittage conventionnel pour différents cycles thermiques. Les courbes calculées à partir de l'équation de la MSC sont utilisées par la suite comme référence pour comparer le frittage conventionnel et par induction à mêmes cycles de chauffage.

Tableau D.III.2 : Résumé des expériences de frittage par induction à une fréquence de 150 kHz.

Température maximale (°C)	Vitesse de chauffage (°C/min)	Temps de maintien à $T_{max.}$ (min)	Atmosphère de frittage
900	1000	0	He/H_2 (4%vol.)
1000	1000	0	
1000	1000	**10**	
1100	1000	0	
800	25	0	
1000	25	0	
1000	10	0	

La densité relative finale des comprimés de nickel après frittage par induction à 150 kHz est portée sur la Figure D.III.7 et la Figure D.III.8 en fonction de la température et du temps de cycle thermique (ce dernier ne tient pas compte du refroidissement). Ces données expérimentales sont comparées aux courbes de densification (lignes continues) pour un frittage conventionnel extrapolées à partir de la MSC pour les mêmes cycles thermiques.

Si on compare les expériences réalisées à 10 et 25°C/min (courbes orange et vertes respectivement - Figure D.III.7), le chauffage par induction conduit à des densités plus faibles que celles obtenues lors d'un chauffage classique pour les mêmes conditions de frittage (temps et température), avec un écart plus marqué à 25°C/min. A 1000°C/min (courbes noires - Figure D.III.7) jusqu'à 900°C, les densités obtenues en frittage conventionnel et par induction sont quasi superposées. Au-delà de 900°C, à 1000°C et 1100°C, les densités atteintes lors d'un chauffage par induction sont plus élevées que celles obtenues en frittage conventionnel par extrapolations de la MSC pour le même cycle thermique. D'après la Figure D.III.7, à 1000°C/min, les densités obtenues par induction tendent à s'écarter de la courbe de densification, obtenue par extrapolations, avec la température.

Les résultats obtenus en faisant varier le temps de maintien à 1000°C dans le cas de très hautes vitesses de chauffage (1000°C/min) sont reportés sur la Figure D.III.8. Comme attendu, le palier à 1000°C augmente de manière significative la densité. A 1000°C, la densité atteinte lors d'un frittage par induction est légèrement plus élevée que celle espérée en frittage conventionnel par extrapolations. Avec un palier de 10 min à 1000°C, le chauffage par induction mène à une densité très légèrement plus élevée que celle obtenue lors d'un chauffage classique ; on tend à se rapprocher de la courbe conventionnelle extrapolée avec un palier en température.

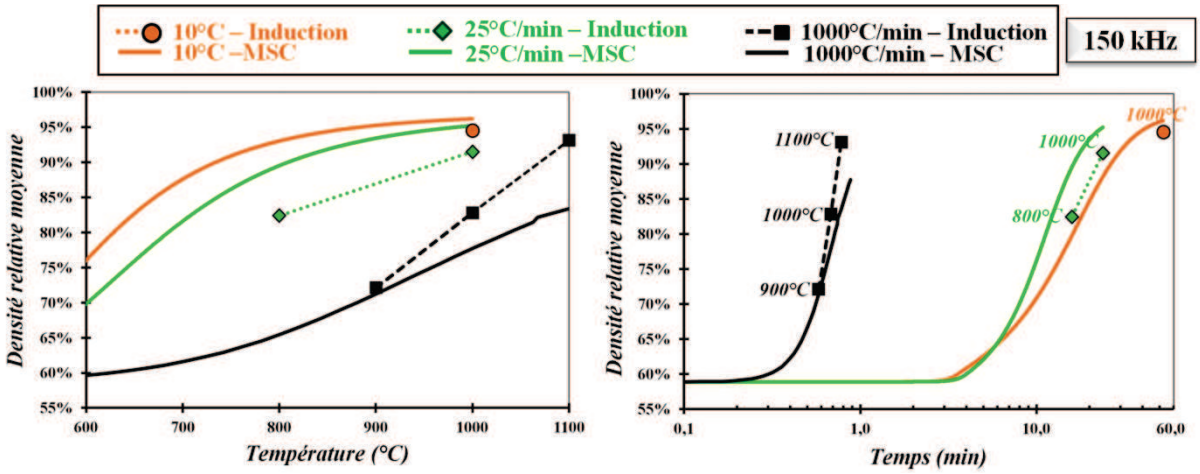


Figure D.III.7 : Frittage par induction de Ni : densité finale obtenue après un chauffage à vitesse constante (10, 25 et 1000°C/min) sans palier final. Les courbes conventionnelles sont obtenues à partir de la MSC pour les mêmes cycles.

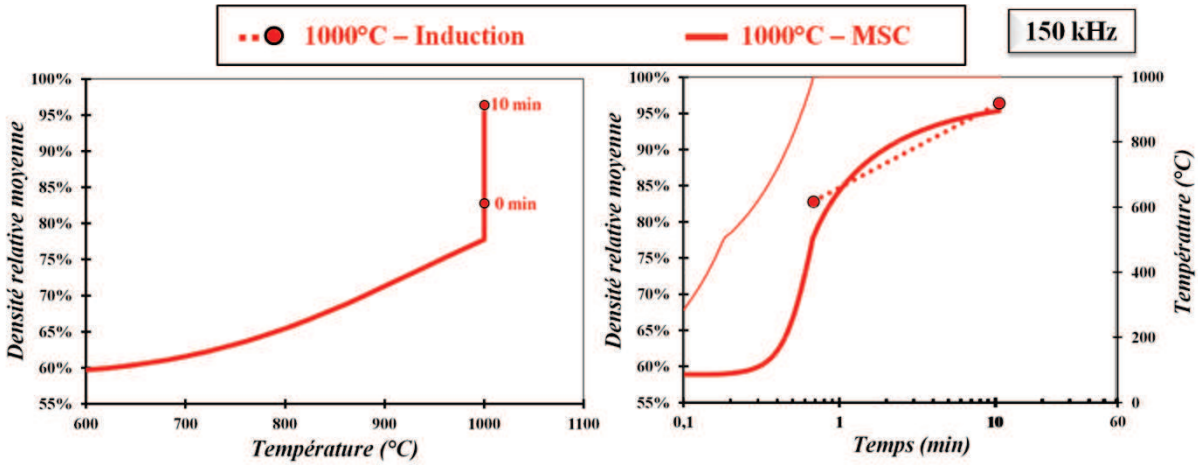


Figure D.III.8 : Frittage par induction de Ni à 1000°C (chauffage à 1000°C/min), effet du temps de palier sur la densité finale. Les courbes conventionnelles sont obtenues à partir de la MSC pour les mêmes cycles.

Ces observations montrent que le frittage par induction permet d'obtenir des densités élevées en un temps très court (< 15 min) pour des vitesses de chauffage très élevées et des températures élevées. La comparaison avec les MSC indique qu'un frittage par induction à des températures supérieures à 1000°C conduit à des densités plus élevées que le frittage conventionnel. La technique semble cependant moins efficace à des vitesses de chauffage plus lentes (< 25°C/min) puisque le chauffage par induction conduit à des densités plus faibles que le chauffage conventionnel.

c. Microstructures

Les échantillons frittés par induction à 150 kHz ont été observés à l'échelle macroscopique (loupe binoculaire) et microscopique (microscope électronique à balayage) après polissage de coupes transversales (selon l'axe du cylindre) et révélation de la microstructure.

Les microstructures caractéristiques obtenues après frittage par induction sont présentées sur les Figure D.III.9 et Figure D.III.10. La Figure D.III.9 présente les coupes axiales d'échantillons frittés par induction à 1000°C/min avec deux temps de maintien différents à 1000°C (0 et 10 min). Les macrographies (Figure D.III.9, haut) mettent en évidence l'absence d'hétérogénéités à l'échelle macroscopique quelque soit l'échantillon, à l'exception d'une fine couche (environ 800 µm) en bas de l'échantillon fritté à 1000°C sans palier, qui peut être expliquée par le support froid. Comme attendu, le palier à haute température s'accompagne d'une diminution de la porosité (densification) ainsi que d'une augmentation de la taille des grains comme le montrent les micrographies obtenues (Figure D.III.9, bas).

Les microstructures obtenues, présentant des mâcles, sont semblables à celles obtenues en frittage conventionnel (Figure D.II.2, Partie D.II.1) et dans la littérature [BHA07 - FUL51]. La taille de grains est inférieure à celle obtenue en frittage conventionnel à 10°C/min et 25°C/min (Figure D.II.2). Ce dernier point sera discuté un peu plus loin.

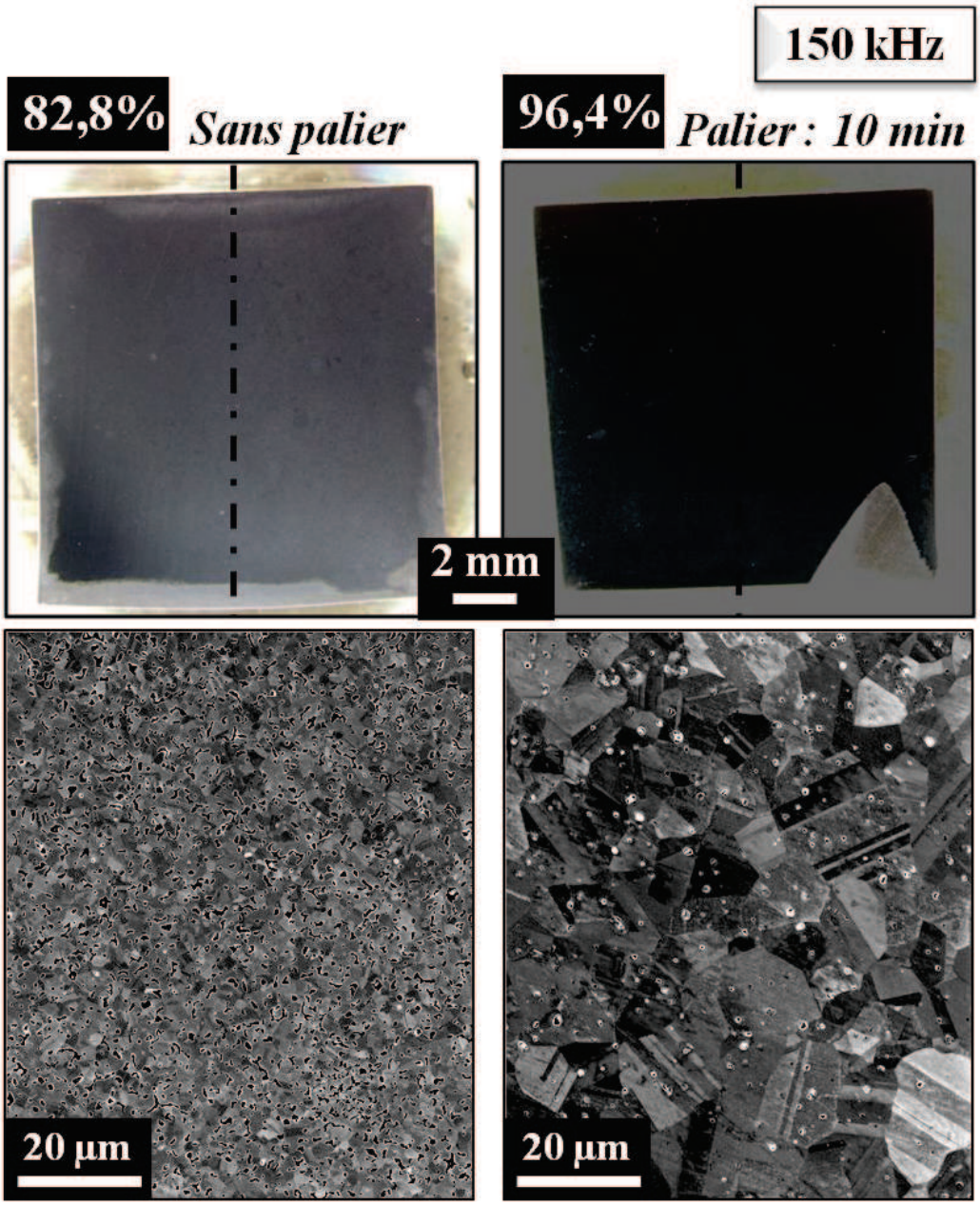


Figure D.III.9 : Coupes axiales, polies et attaquées, d'échantillons frittés par induction à 1000°C/min jusqu'à 1000°C, et maintenus à cette température pendant différents temps (0 et 10 min) : (haut) macrographies optiques ; (bas) images MEB.

Les macrographies de comprimés de nickel frittés par induction et chauffés à différentes vitesses (10, 25 et 1000°C/min) jusqu'à 1000°C, présentées sur la Figure D.III.10 (partie haute), soulignent l'effet très fort de la vitesse de chauffage sur les échantillons frittés par induction.

Lorsque les échantillons sont chauffés à 10°C/min et 25°C/min, les macrographies correspondantes révèlent la présence de deux zones distinctes : un cœur poreux et une couche externe dense d'environ 2,7 mm et 2,2 mm à respectivement 10 et 25°C/min. Ces observations sont confirmées par les micrographies MEB des échantillons à cœur et au bord (Figure D.III.10 (bas)). Le bord des échantillons présente dans les deux cas une densité et une taille de grains plus élevées (moins de porosité correspondant aux trous noirs sur les micrographies), suggérant un état de frittage plus avancé au bord des échantillons qu'à cœur et par conséquent un gradient de densité au sein de l'échantillon (Figure D.III.10 (bas)) ; ce gradient de microstructure pourrait être lié à un gradient

thermique dans ces échantillons au cours du frittage. Ces observations soulignent que la densité mesurée pour ces échantillons est une valeur moyenne.

A 1000°C/min, l'ensemble de l'échantillon est homogène, exceptée la fine couche en bas de l'échantillon (Figure D.III.10 (haut)) déjà mentionnée. Les microstructures caractéristiques des échantillons sont présentées sur la Figure D.III.10 (bas). L'échantillon est dans un état de densification avancé mais la croissance de grains reste limitée (taille de grains proche de 1 µm).

Lors d'un chauffage par induction, la source de chaleur est localisée dans la partie extérieure de l'échantillon (profondeur de pénétration) ; le chauffage conventionnel se fait également par l'extérieur mais il s'agit dans ce cas d'un transfert de chaleur entre l'échantillon et l'atmosphère du four et pas d'un chauffage direct comme en induction (source de chaleur au sein même de l'échantillon). Un gradient thermique, conduisant à des échantillons avec une couche extérieure de densité plus élevé, peut par conséquent être envisagé et on pourrait s'attendre à ce que celui-ci soit accentué par des vitesses de chauffage élevées. Or, les macrographies et les micrographies montrent étonnamment le contraire. Ce phénomène sera discuté par la suite dans la partie D.IV.

Les observations à l'échelle macroscopique et microscopique mettent en évidence l'intérêt d'une vitesse de chauffage élevée pour obtenir des échantillons frittés homogènes et denses (palier à hautes températures). Ce deuxième avantage des vitesses de chauffage élevées et des hautes températures pour le frittage par induction s'ajoute à celui noté pour la densification.

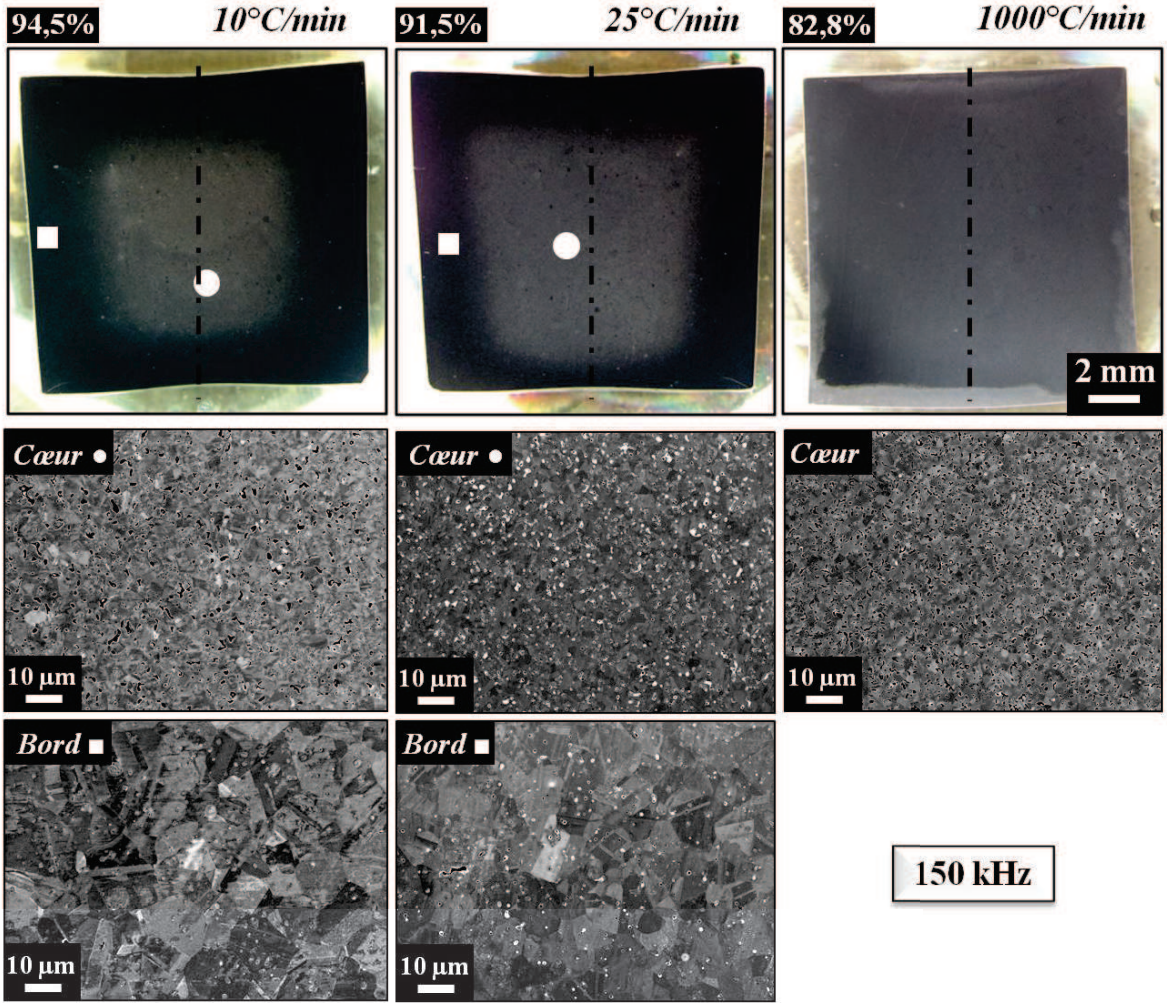


Figure D.III.10 : Coupes transversales, polies et attaquées, d'échantillons frittés par induction à différentes vitesses de chauffage (10, 25 et 1000°C/min) jusqu'à 1000°C, sans palier à haute température : (haut) macrographies optiques ; (bas) images MEB.

La taille de grains moyenne des échantillons frittés conventionnellement et par induction est portée en fonction de la densité relative finale sur la Figure D.III.11 (trajectoire de frittage). Ce graphique montre, dans tous les cas, que le chauffage par induction conduit à une taille de grains plus faible que le frittage conventionnel. Si on regarde plus précisément l'essai de frittage qui a conduit à une densité plus élevée que le frittage conventionnel (1000°C/min jusqu'à 1000°C avec un palier de 10 min), la taille de grains, divisée par un facteur 1,5, est voisine de 15 µm. Ces observations permettent de mettre en évidence que le chauffage par induction semble réduire la taille de grains moyenne des échantillons frittés, et homogènes, tout en permettant d'obtenir des densités plus élevées que le frittage conventionnel en un temps beaucoup plus court (< 15 min).

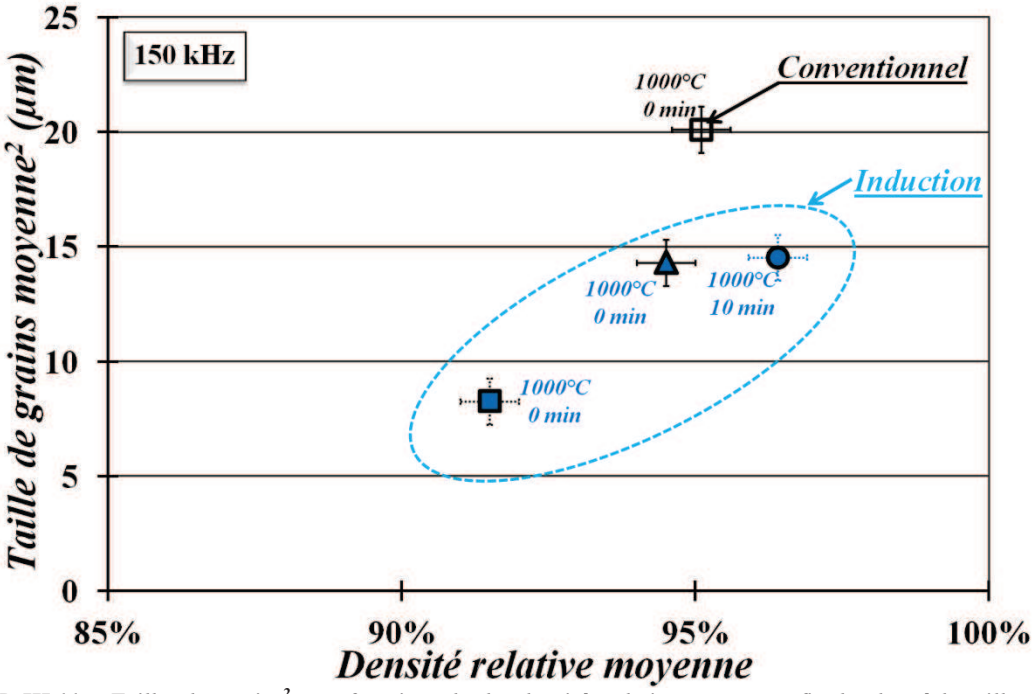


Figure D.III.11 : Taille de grains[2] en fonction de la densité relative moyenne finale des échantillons frittés conventionnellement et par induction à différentes vitesses de chauffage (▲= 10°C/min - ■ = 25°C/min - ● = 1000°C/min) et maintenus en température pendant différents temps (0 ou 10 min) à 1000°C.

Cette première série d'expériences menées à 150 kHz montre que le chauffage par induction peut être utilisé efficacement pour le frittage d'échantillons métalliques. Des températures supérieures ou égales à 1000°C et des vitesses de chauffage très rapides permettent d'obtenir des échantillons uniformes à l'échelle microscopique et d'atteindre des densités plus élevées qu'en frittage conventionnel. Comme on a pu le voir, cette technique permet de réduire le temps du cycle thermique (moins de 15 min au lieu d'une heure à 25°C/min dans un four conventionnel) et la taille de grains d'échantillons denses et uniformes (facteur de 1,5 pour une densité plus élevée soit une taille de grains voisine de 15 µm). L'observation d'un gradient de densité entre le bord et le cœur des échantillons chauffés par induction à 10°C/min et 25°C/min sera discutée plus loin dans la partie D.IV.

[2] Quand l'échantillon est inhomogène, la taille de grains est mesurée en surface de l'échantillon (zone la plus dense). Comme le montre la Figure D.III.10, la taille de grains à cœur est de l'ordre de 2 à 3 µm lorsque l'échantillon est inhomogène.

3. Frittage par induction à 50 kHz

a. Chauffage

Cette étude reste également exploratoire et la possibilité de chauffer la pièce poreuse jusqu'à une température suffisante pour le frittage doit d'abord être vérifiée.

La Figure D.III.12 représente l'évolution de la température, mesurée comme précédemment sur la surface supérieure de l'échantillon, en fonction du temps. Le pyromètre bi-chromatique utilisé étant le même, les mesures de température débutent à 500°C (cf. Partie D.III.2). Ces expériences, réalisées à puissance fixée (2kW) sans contrôle de la vitesse de chauffage, mettent en évidence la possibilité d'atteindre des températures suffisamment élevées pour le frittage du nickel (1000°C) par interaction directe entre le matériau et le champ électromagnétique. Cette figure indique également que l'installation permet de maintenir, comme pour 150 kHz, une température élevée pendant des temps plus ou moins longs. La Figure D.III.12 montre également que les vitesses de chauffage atteintes dans ces conditions sont très élevées, 900°C/min, confirmant la possibilité d'avoir des temps de cycle de frittage très courts (au maximum 15 min, dans ces conditions, avec un palier en température de 10 min), contre des temps de cycle pouvant aller jusqu'à 11h lors d'un chauffage classique (cf. Partie D.II.1). La photographie sur la Figure D.III.12 montre les échantillons avant et après frittage dans ces conditions (vitesse de chauffage très élevée), avec et sans palier en température à 1000°C ; on peut voir la nette densification des échantillons dans les deux cas, comparés au comprimé à cru ainsi que l'absence de déformations ou de défauts (fissures) visibles après frittage.

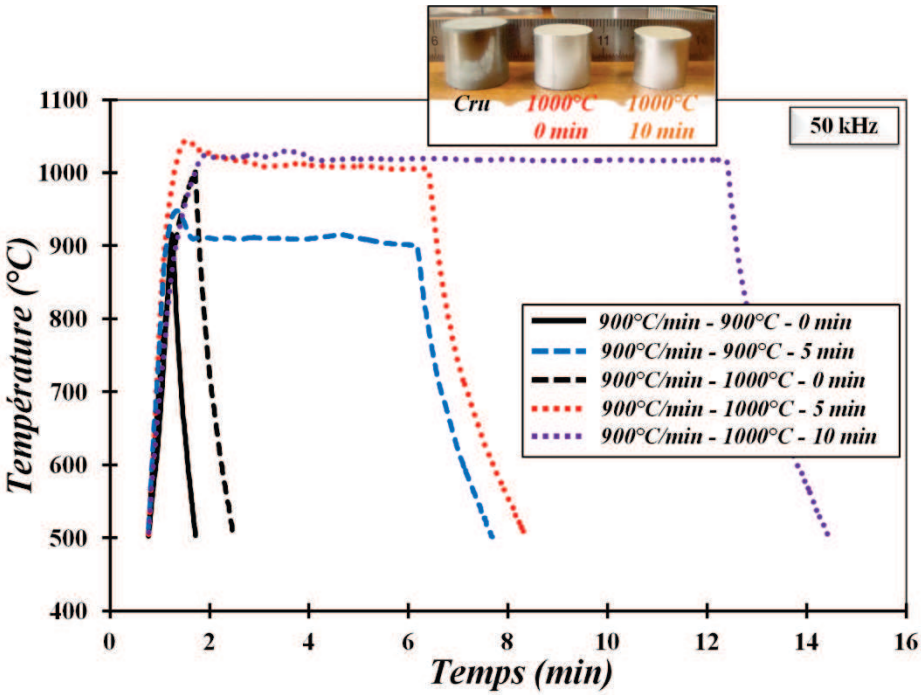


Figure D.III.12 : Evolution de la température en fonction du temps lors de différentes expériences de frittage du nickel par induction à 50 kHz, avec une puissance fixe jusqu'à la température de frittage.

La Figure D.III.13 montre qu'il est possible de maitriser, comme à 150 kHz, la rampe de chauffage avec précision jusqu'à une température assez élevée pour permettre le frittage. Le contrôle de la vitesse de chauffage à une valeur constante relativement faible (ici 25°C/min), comparée aux vitesses pouvant être atteintes, est réalisé comme précédemment (partie D.III.2) en adaptant en continu la puissance du générateur. Ce cycle à vitesse de chauffage modéré permet également de voir que l'augmentation contrôlée de la température ne s'accompagne pas de phénomène d'emballement

thermique comme observé dans le cas d'un chauffage micro-onde direct [CHA09a]. Cette observation est importante pour le développement d'un asservissement automatisé du système par la suite.

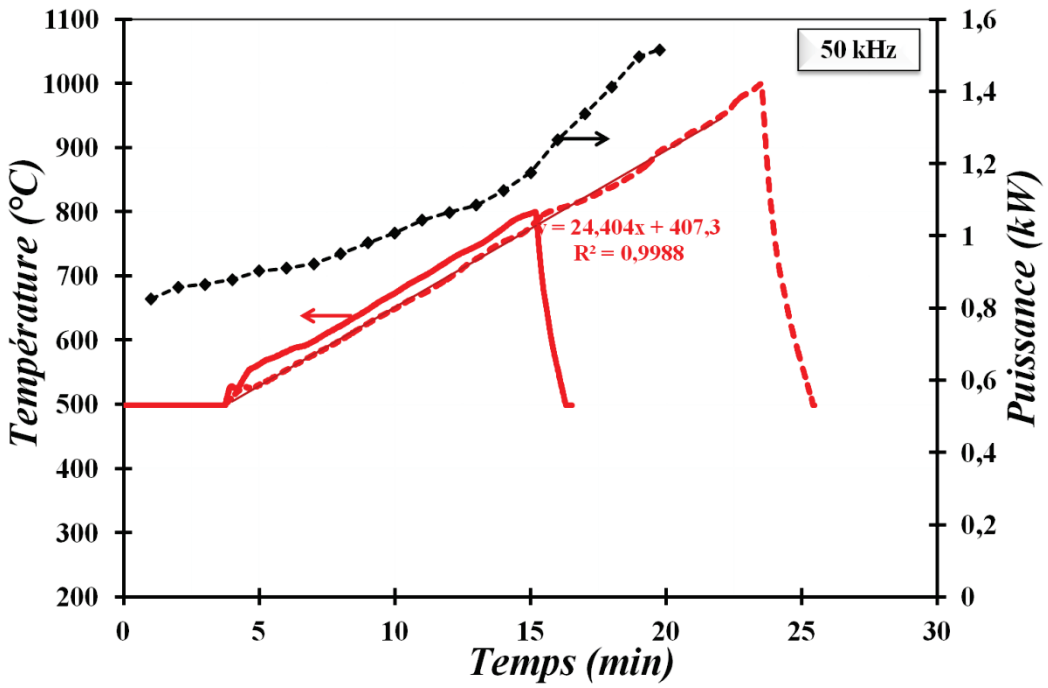


Figure D.III.13 : Ajustement de la puissance du générateur pour contrôler une vitesse de chauffage constante lors d'une expérience de frittage par induction à 50 kHz.

Les observations précédentes démontrent la possibilité de chauffer directement par induction, à une fréquence de 50 kHz, un échantillon poreux jusqu'à des températures suffisantes pour le frittage du nickel (environ 1000°C). L'installation permet, comme à 150 kHz, de contrôler la rampe de montée en température, autorisant ainsi des vitesses de chauffage modérées (25°C/min) à très élevées (900°C/min), par ajustement manuel de la puissance. Les expériences de frittage par induction à 50 kHz vont donc maintenant être étudiées, comme pour la première série d'expériences à 150 kHz, en termes de densification dans un premier temps puis d'un point de vue microstructural.

b. Densification

Les expériences de frittage par induction à 50 kHz ont été également réalisées sous flux d'He/H_2 (4%vol.) dans une configuration de chauffage direct (c'est-à-dire sans suscepteur autour de l'échantillon) en faisant varier la vitesse de chauffage et le temps de maintien à haute température (cf. Partie D.I pour plus de détails sur l'installation). Le Tableau D.III.3 résume l'ensemble des expériences.

Tableau D.III.3 : Résumé des expériences de frittage par induction à une fréquence de 50 kHz.

Température maximale (°C)	Vitesse de chauffage (°C/min)	Temps de maintien à $T_{max.}$ (min)	Atmosphère de frittage
900	900	0	He/H_2 (4%vol.)
900	900	**5**	
1000	900	0	
1000	900	**5**	
1000	900	**10**	
1100	900	0	
800	25	0	
1000	25	0	

Comme dans la partie D.III.2, l'équation de la MSC est utilisée pour estimer le comportement d'un comprimé cru de nickel (densité relative initiale de 60%) en frittage conventionnel pour différents cycles thermiques, notamment à vitesses de chauffage élevées, quand le test ne peut être réalisé expérimentalement. Les courbes calculées à partir de l'équation de la MSC sont utilisées comme référence pour comparer le frittage conventionnel et par induction en utilisant les mêmes cycles de chauffage.

La densité finale des échantillons de nickel après frittage par induction à 50 kHz est tracée sur la Figure D.III.14 et la Figure D.III.15 en fonction de la température et du temps de cycle thermique (chauffage et palier isotherme). Ces données expérimentales sont comparées aux courbes de densification (lignes continues) pour un frittage conventionnel extrapolées à partir de la MSC pour les mêmes cycles thermiques.

Si on compare les expériences à 25°C/min (courbes vertes - Figure D.III.14), le chauffage par induction mène à des densités plus faibles qu'en frittage conventionnel pour les mêmes conditions de frittage (temps et température). Ces observations sont également valables pour l'expérience effectuée à 900°C/min (courbes noires - Figure D.III.14) jusqu'à 900°C. Pour les expériences à 1000°C et 1100° (900°C/min), le chauffage par induction conduit à des densités beaucoup plus élevées que les valeurs estimées en frittage conventionnel par la MSC pour le même cycle thermique (temps et température).

Les résultats obtenus en faisant varier le temps de maintien en température pour de très hautes vitesses de chauffage sont présentés sur la Figure D.III.15. Comme attendu, le palier à haute température augmente la densité des échantillons. L'effet est plus marqué à 900°C, probablement parce que la densité atteinte au début du palier est assez basse. La comparaison entre les expériences de chauffage par induction et les courbes de densification extrapolées pour un chauffage conventionnel (Figure D.III.15), montre qu'à 900°C, le frittage par induction entraine des densités plus faibles pour les mêmes cycles thermiques mais tend vers la courbe extrapolée après un palier de quelques minutes. Lorsque la température de frittage est de 1000°C, la densité atteinte avec un chauffage par induction est nettement supérieure, même avant le palier, à celle attendue avec un chauffage conventionnel et reste légèrement supérieure après.

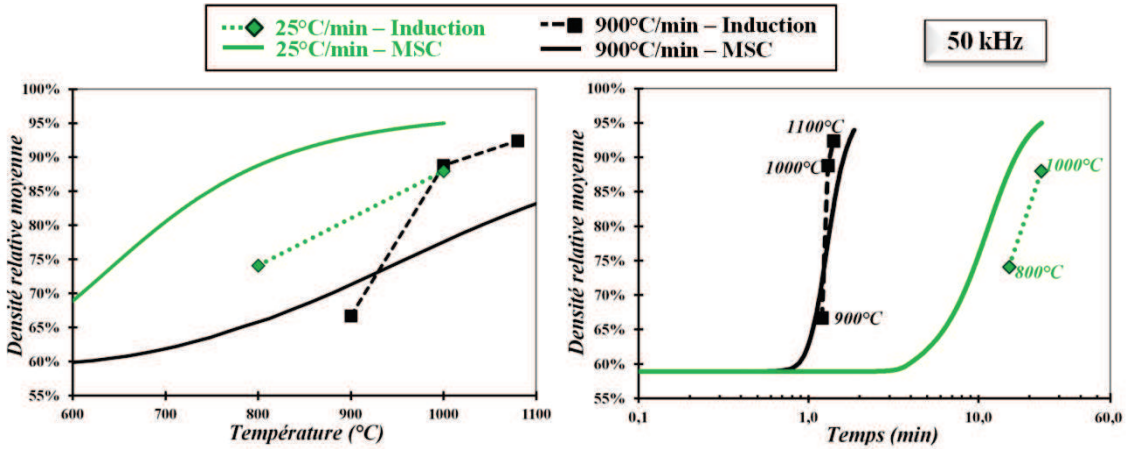


Figure D.III.14 : Effet de la vitesse de chauffage (25°C/min et 900°C/min) lors du frittage par induction du nickel jusqu'à différentes températures. Les courbes conventionnelles sont obtenues par extrapolations à partir de l'équation de la MSC pour les mêmes cycles utilisés lors des essais de frittage par induction.

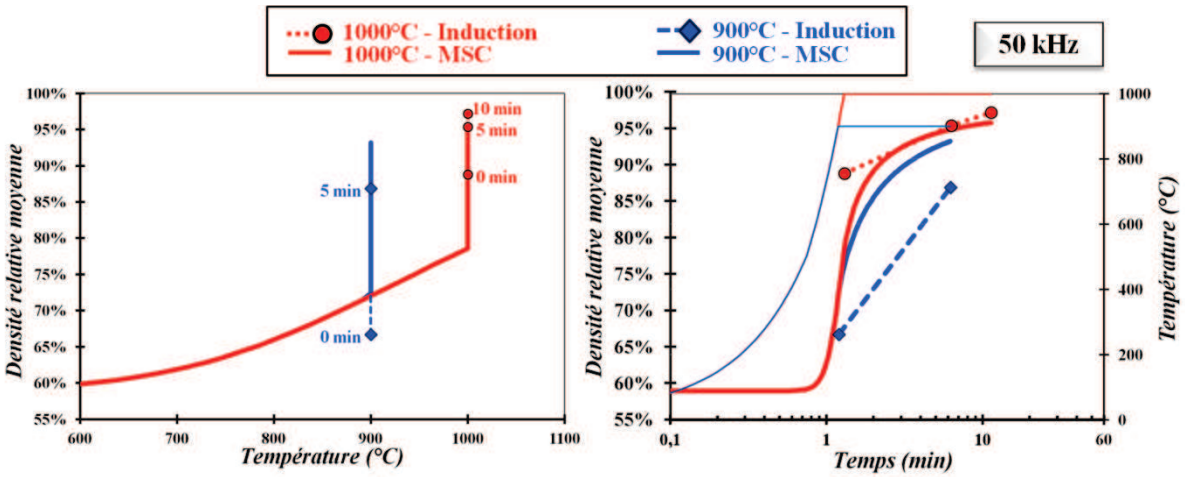


Figure D.III.15 : Effet du temps de palier (0, 5 et 10 min) à deux températures différentes (900 et 1000°C) lors du frittage par induction du nickel à 900°C/min. Les courbes conventionnelles sont obtenues par extrapolations à partir de l'équation de la MSC pour les mêmes cycles utilisés lors des essais de frittage par induction.

Ces résultats montrent que de hautes densités peuvent être obtenues dans un temps très court (moins de 15 min au lieu d'une heure dans le cas d'un chauffage classique à 25°C/min) avec un frittage par induction utilisant des vitesses de chauffage et des températures de frittage élevées. En revanche, la technique se révèle peu performante pour des températures plus basses (900°C) ou de faibles vitesses de chauffage.

c. Microstructures

La microstructure caractéristique d'un échantillon fritté conventionnellement à 25°C/min jusqu'à 1000°C a été présentée et décrite dans la partie D.II.1. Ceci servira par la suite de référence pour l'analyse des résultats de frittage par induction à 50 kHz.

Les microstructures caractéristiques obtenues après frittage par induction sont présentées sur la Figure D.III.16 et la Figure D.III.17. Il s'agit dans tous les cas de coupes transversales (selon l'axe des comprimés cylindriques) polies et attaquées, observées au microscope optique et au microscope électronique à balayage.

La Figure D.III.16 montre les coupes axiales des échantillons frittés par induction et chauffés à 900°C/min jusqu'à 1000°C et maintenus à cette température pendant différents temps (0, 5 et 10 min). On ne détecte aucune hétérogénéité sur les macrographies (Figure D.III.16). La fine couche (environ 200 µm), en bas de l'échantillon fritté à 1000°C sans palier isotherme à cette température, peut être expliquée par le support froid. Le maintien à haute température s'accompagne d'une augmentation de la taille de grains et d'une augmentation de la densité (diminution de la porosité) comme le montrent les micrographies MEB au cœur des échantillons (Figure D.III.16 (bas)). Les microstructures obtenues après frittage par induction à 50 kHz ressemblent fortement à celles obtenues en frittage conventionnel précédemment (Figure D.II.2) et dans la littérature [BHA07-FUL51] ainsi qu'à celles obtenues en frittage par induction à 150 kHz (Partie D.III.2). Néanmoins, la taille de grains des comprimés frittés avec un palier de 5 et 10 min est significativement inférieure à celle qui est observée en frittage conventionnel (ce point sera repris un peu plus loin dans ce chapitre).

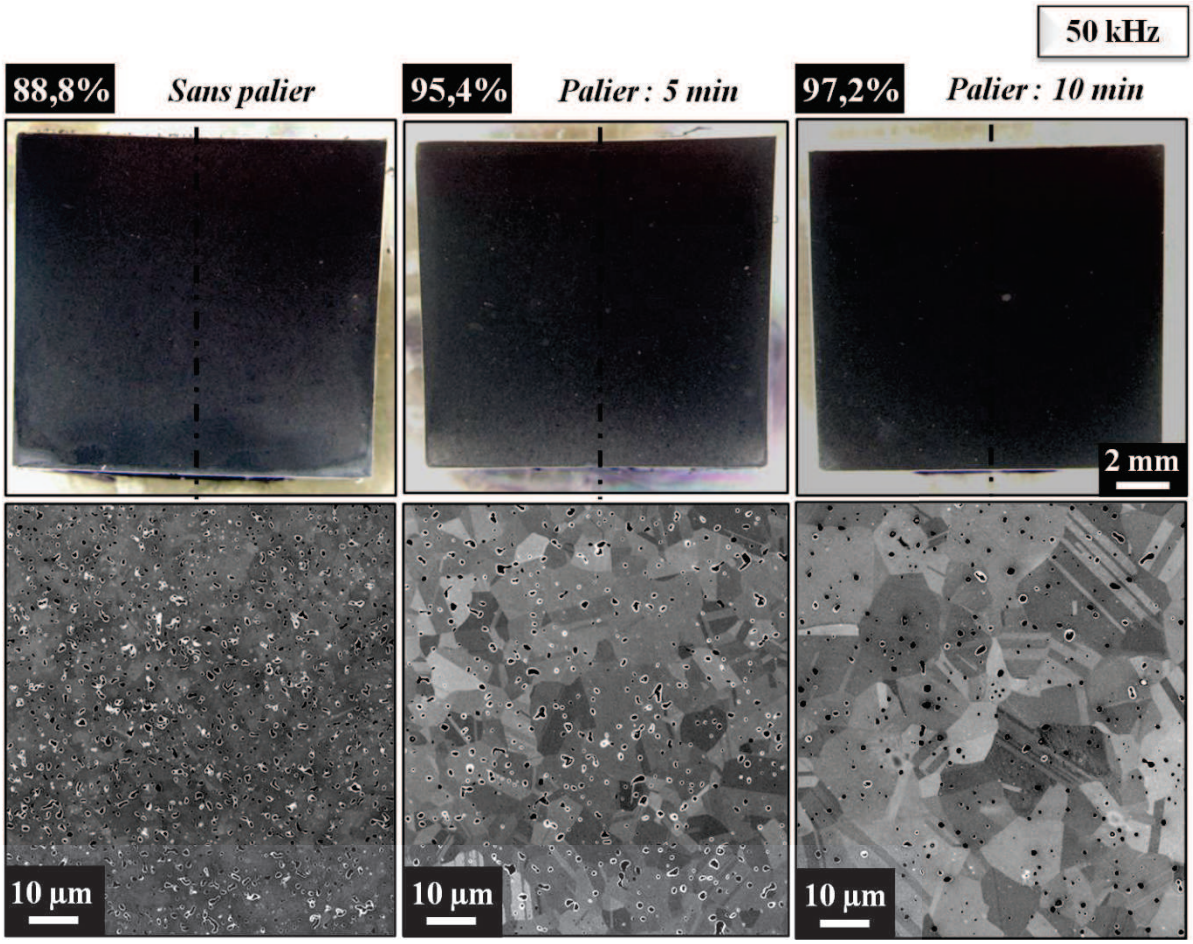


Figure D.III.16 : Coupes transversales, polies et attaquées d'échantillons frittés par induction à 900°C/min jusqu'à 1000°C, et maintenus à cette température pendant différents temps (0, 5 et 10 min) : (haut) macrographies optiques ; (bas) images MEB à fort grandissement.

Les macrographies (Figure D.III.17 (haut)) d'échantillons de nickel, frittés par induction à 50 kHz et chauffés à différentes vitesses (25 et 900°C/min), mettent en évidence le fort effet de la vitesse de chauffage sur les matériaux frittés par induction.

Quand l'échantillon est chauffé à 25°C/min, deux zones distinctes sont visibles : un cœur poreux et une couche externe dense d'environ 1,5 à 2 mm. Ces observations à l'échelle macroscopique sont confirmées par les images MEB réalisées au cœur et au bord de cet échantillon (Figure D.III.17 (bas)). Le bord présente une taille de grains et densité plus élevées (moins de pores), qui indique un état de frittage plus avancé qu'au cœur de l'échantillon. Cette observation souligne le fait que la densité mesurée est une valeur moyenne.

Lorsque la vitesse de chauffage imposée est très élevée (900°C/min), la totalité de l'échantillon est homogène (sauf la fine couche déjà mentionnée ci-dessus) comme le montre la Figure D.III.17 (haut). La microstructure (Figure D.III.17 (bas)) montre un état de frittage intermédiaire entre les deux autres microstructures à 25°C/min, avec une taille de grains d'environ 2 - 3 µm et un volume de porosité entre les deux autres.

Comme à une fréquence de 150 kHz (partie D.III.2), les macrographies et les micrographies obtenues à 50 kHz pour des vitesses de chauffage différentes présentent des résultats inattendus quant à l'homogénéité des échantillons. Le gradient de microstructure (densité, taille de grains) observé à vitesse de chauffage modérée sera également discuté par la suite dans la partie D.IV.

L'ensemble de ces observations microstructurales indiquent que des vitesses de chauffage élevées conduisent à des matériaux homogènes et à petits grains. Ceci confirme les conditions favorables pour le frittage par induction déduites de l'analyse en termes de densification.

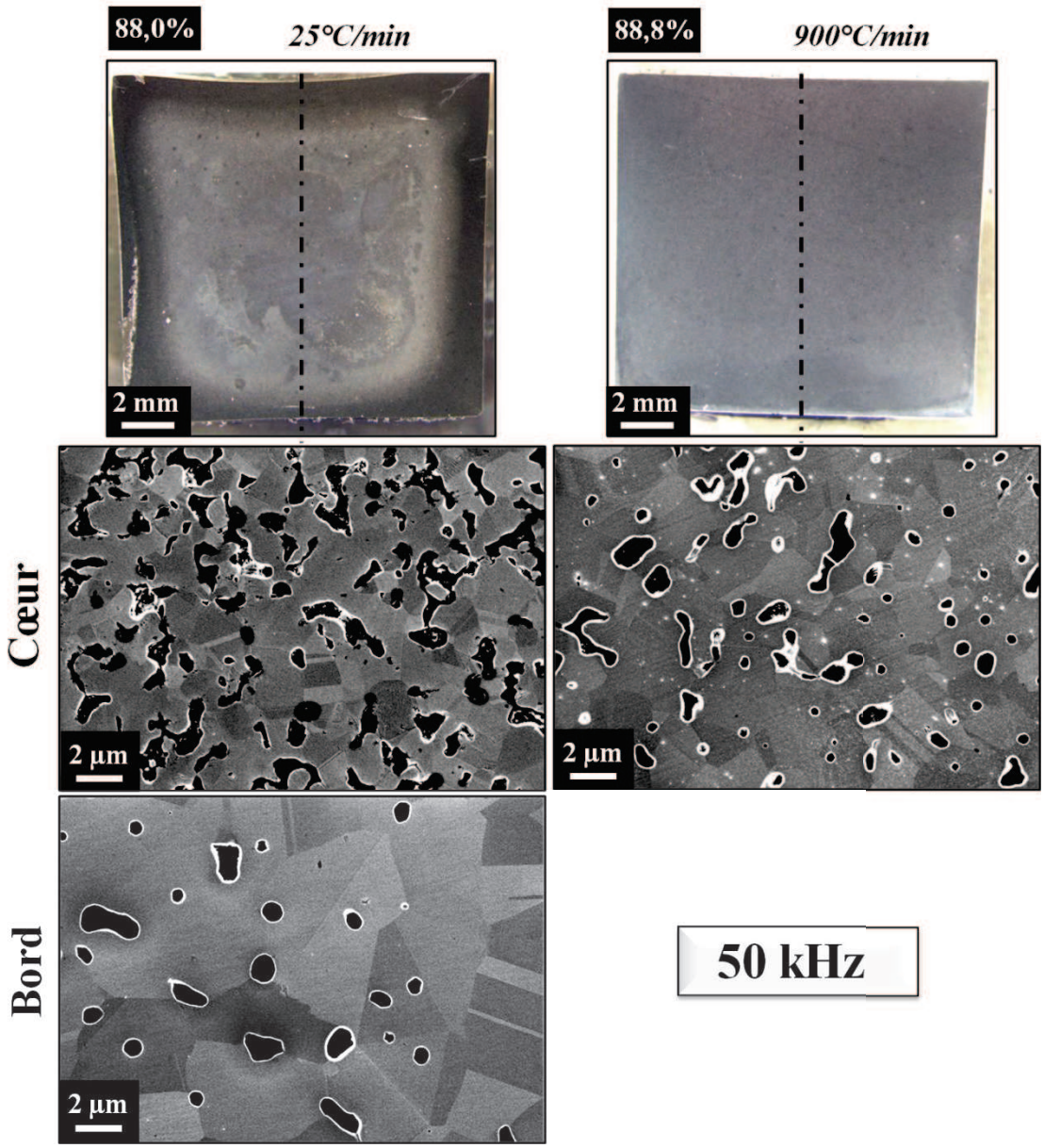


Figure D.III.17 : Coupes transversales, polies et attaquées, d'échantillons frittés par induction à différentes vitesses de chauffage (25 et 900°C/min) jusqu'à 1000°C, sans palier à haute température : (haut) macrographies optiques ; (bas) images MEB à fort grandissement.

La taille moyenne des grains des échantillons après frittage conventionnel et par induction est tracée en fonction de la densité relative finale sur la Figure D.III.18, afin d'analyser les trajectoires de frittage [CHE00]. Ce graphique montre que, dans tous les cas, le chauffage par induction conduit à une taille de grains significativement plus faible que lors d'un chauffage classique.

Pour une densité finale identique (95%), le frittage par induction permet de diviser la taille de grains moyenne par un facteur 4 (induction : ~ 5 µm) ; pour une densité finale plus élevée que par frittage conventionnel (97%), celle-ci est divisée par un facteur 2 (induction : ~ 10 µm).

Les densités finales obtenues après frittage par induction, quelles que soient les conditions imposées (température, vitesse de chauffage…), définissent une trajectoire de frittage.

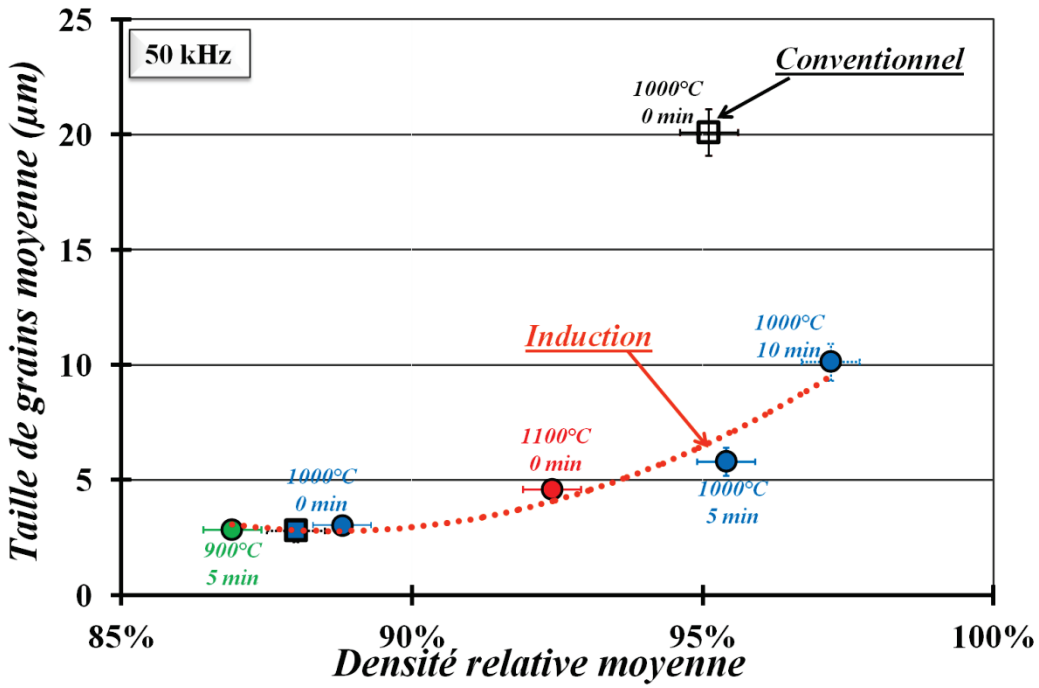


Figure D.III.18 : Taille de grains moyenne en fonction de la densité relative moyenne finale des échantillons frittés conventionnellement et par induction à différentes vitesses de chauffage (■ = 25°C/min - ● = 900°C/min) et maintenus à différentes températures pendant différents temps (0, 5 et 10 min).

Cette seconde série d'expériences à une fréquence de 50 kHz montre aussi que le chauffage par induction peut être utilisé efficacement pour le frittage d'échantillons métalliques comme le nickel. Comme à 150 kHz, la technique nécessite d'assez hautes températures ainsi que des vitesses de chauffage élevées pour obtenir des densités plus élevées qu'en frittage conventionnel et pour obtenir des échantillons uniformes à l'échelle macroscopique et microscopique. Cette série d'expériences confirme la possibilité de réduire de manière significative le temps du cycle de frittage (inférieur à 15 min contre 1h à 25°C/min dans un four classique) ainsi que la taille de grains des échantillons frittés et uniformes (facteur 4 pour une même densité et facteur 2 pour une densité plus élevée). Les observations, faites à 150 kHz, de gradient de densité et de taille de grains, dans les échantillons chauffés par induction à 10 et 25°C/min se retrouvent également dans les essais à 50 kHz.

IV. Discussion, conclusion et perspectives

Les travaux menés aux deux fréquences, 150 et 50 kHz, ont volontairement été présentés de manière similaire dans les parties D.III.2 et D.III.3, afin de mettre en parallèle les deux séries d'essais, souligner les tendances générales et dégager les différences.

1. Chauffage

Pour les deux fréquences de travail étudiées, l'induction permet de chauffer directement le comprimé à cru (sans suscepteur externe) et d'atteindre des températures suffisamment élevées pour le frittage du nickel (≥ 900°C). L'installation de frittage par induction permet également de maitriser la rampe de chauffage ainsi que des paliers en température par asservissement manuel de la puissance du générateur ; des vitesses de chauffage de faibles (10°C/min) à très élevées (jusqu'à 1000°C/min) peuvent ainsi être imposées.

Cette technique de chauffage permet de réduire de manière considérable les temps de cycles grâce aux vitesses de chauffage très élevées pouvant être atteintes ; elle permet de diviser le temps de cycle par un facteur 4 et 18 si on considère respectivement un cycle de frittage conventionnel à 25°C/min et 4°C/min. Les expériences de chauffage par induction pour le frittage ont également permis de montrer qu'il était possible d'atteindre des vitesses de chauffage très élevées tout en permettant la densification des échantillons de nickel sans déformation ni apparition de défaut notable ; ceci permet donc d'envisager d'utiliser le chauffage par induction pour fritter des pièces et confirme le potentiel de cette technique de chauffage comme alternative au chauffage conventionnel.

2. Densification

Les observations faites indépendamment pour chacune des fréquences montrent que la tendance générale est la même pour les deux fréquences considérées (Parties D.III.2 et D.III.3). Le tracé sur une même figure (Figure D.IV.1) des densités obtenues après un chauffage par induction à 150 et à 50 kHz, associées aux MSC correspondant aux mêmes cycles thermiques, permet de confirmer cette tendance.

En effet, si on considère dans un premier temps la Figure D.IV.1 (a) (effet de la vitesse de chauffage), les expériences réalisées à 25°C/min montrent que le chauffage par induction, quelle que soit la fréquence, conduit à des densités plus faibles que celles obtenues lors d'un chauffage classique pour les mêmes conditions de frittage (temps et température). A 25°C/min, il semblerait également que la fréquence de 50 kHz conduise aux densités les plus faibles. Pour des vitesses de chauffage très élevées (900 et 1000°C/min), les densités obtenues en frittage par induction sont inférieures ou égales à celles estimées pour le frittage conventionnel tant que la température reste inférieure à 900°C. A partir de 1000°C, les densités atteintes lors d'un chauffage par induction sont plus élevées que celles estimées pour le frittage conventionnel par extrapolation de la MSC pour le même cycle thermique.

La Figure D.IV.1 (b), illustrant l'effet d'un palier à 1000°C après un chauffage rapide (> 900°C/min), montre que les deux fréquences permettent d'obtenir une densité plus élevée que celle extrapolée pour un chauffage classique à partir de la MSC, que ce soit avec ou sans palier. Dans les deux cas, l'écart de densité entre le frittage conventionnel et par induction tend à se réduire avec le palier en température. Les cycles à 50 et 150kHz étant sensiblement différents (900 et 1000°C/min respectivement) il n'est pas possible de mettre en évidence de différence significative entre les deux fréquences de chauffage à partir de ces données.

Comme il a déjà été mentionné (Parties D.III.2 et D.III.3), ces observations montrent que le frittage par induction permet d'obtenir des densités élevées en un temps très court (< 15 min) pour des vitesses de chauffage très élevées et des températures élevées. La comparaison avec les MSC indique qu'un frittage par induction à des températures supérieures à 1000°C conduirait à des densités plus élevées que le frittage conventionnel. La technique est cependant moins efficace pour des vitesses de chauffage classiques (≤ 25°C/min) puisque le chauffage par induction conduit à des densités plus faibles que le chauffage conventionnel.

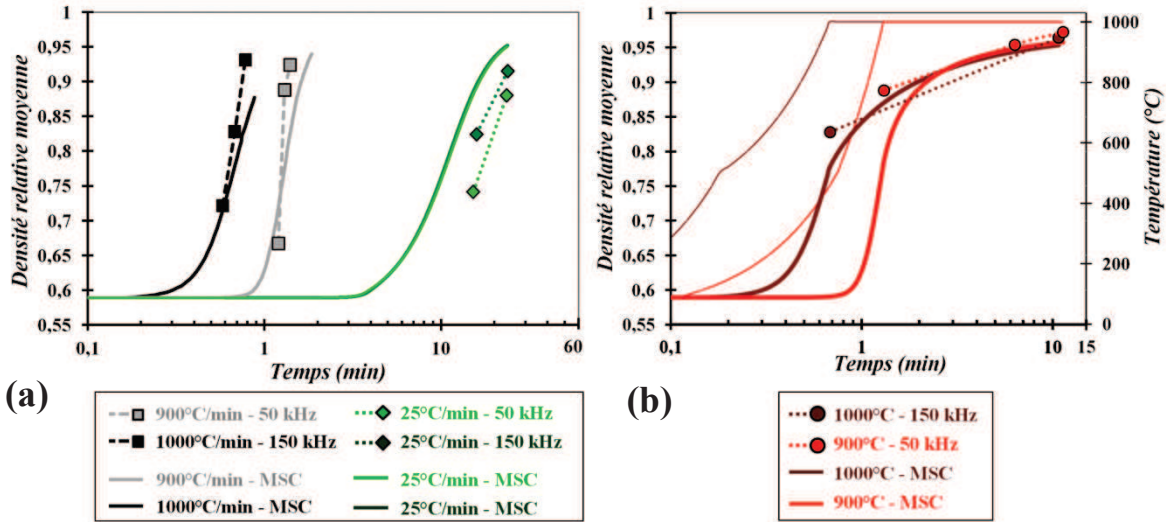


Figure D.IV.1 : Frittage par induction de Ni, effet de la fréquence : (a) densité obtenue après un chauffage à vitesse constante – (b) effet du temps de palier sur la densité finale (chauffage à 900 et 1000°C/min). Les courbes conventionnelles sont obtenues à partir de la MSC pour les mêmes cycles.

La comparaison des résultats des expériences de frittage par induction à deux fréquences différentes (50 et 150 kHz) ne révèle pas, d'un point de vue chauffage et densification, de différences de comportement notables. Quelle que soit la fréquence, il est possible de fritter en des temps très courts des échantillons par induction et même d'obtenir des densités plus élevées que celles extrapolées à partir de la MSC pour les cycles de frittage correspondants. Ces observations viennent confirmer les observations de plusieurs auteurs selon lesquels l'induction permettrait de réduire considérablement la durée des cycles de frittage grâce aux vitesses de chauffage très élevées pouvant être atteintes [CON75] tout en obtenant des propriétés et des densités comparables voire même supérieures à celles obtenues en frittage conventionnel [GOE41, SAR67]. Selon Goetzel [GOE41], la possibilité d'obtenir des densités élevées (≥ 96%) en des temps très courts, supérieures à celles atteintes lors d'un chauffage conventionnel à 25°C/min, pourrait être liée à une accélération de la diffusion et donc du frittage sous l'effet des courants de Foucault induits par un chauffage par induction haute-fréquence (100 kHz). On suppose que le champ électromagnétique accélère le mécanisme de densification prépondérant dans le cas de cette poudre de nickel (la diffusion aux joints de grains) permettant ainsi une densification jusqu'à des densités proches de 96% en un temps très court (< 15 min). L'accélération de la densification lors d'un frittage par induction à vitesse élevée de chauffage peut donc être attribuée à un effet du champ électromagnétique mais il ne faut pas exclure un effet positif éventuel de la vitesse élevée de chauffage, sachant que les courbes MSC sont une extrapolation du comportement en frittage conventionnel à faibles vitesses de chauffage (< 25°C/min). En effet, les observations montrent qu'un frittage par induction à faible vitesse de chauffage ne permet pas d'obtenir des densités plus élevées qu'en conventionnel.

3. Microstructures

a. Gradients de densité

L'analyse des microstructures a montré que les deux fréquences utilisées pour le chauffage par induction conduisent à des résultats très similaires (Figure D.IV.2). En effet, pour les deux fréquences, une vitesse de chauffage rapide (> 900°C/min) permet d'obtenir des échantillons homogènes, sans déformation anormale ni fissure (Parties D.III.2 et D.III.3) alors que des vitesses modérées (10 et 25°C/min) conduisent à des échantillons à microstructures inhomogènes et déformés (Figure D.IV.2).

Quelle que soit la fréquence de travail, les vitesses de chauffage modérées conduisent à des échantillons présentant deux zones, un cœur poreux et une couche externe dense, alors que des vitesses de chauffage très élevées (> 900°C/min) permettent d'obtenir des échantillons homogènes (Figure D.IV.2). Ce premier constat est assez surprenant car on aurait pu s'attendre à observer l'effet contraire. L'épaisseur de cette couche dense (Figure D.IV.2), à 25°C/min, est de l'ordre de 2 à 3mm ; Les micrographies suggèrent une épaisseur de couche dense plus faible à 50kHz, mais il faut être prudent avec l'interprétation du contraste des images.

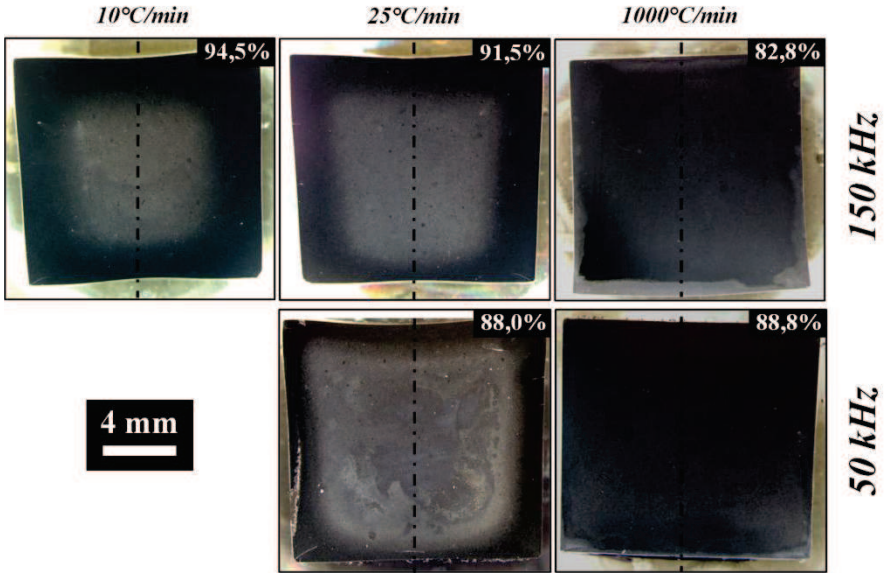


Figure D.IV.2 : Coupes transversales, polies et attaquées, d'échantillons frittés par induction à différentes vitesses de chauffage (10, 25 et 1000°C/min) jusqu'à 1000°C et à différentes fréquences (150 et 50 kHz).

Lors d'un chauffage par induction, la source de chaleur est localisée dans la partie extérieure de l'échantillon (profondeur de pénétration) ; le chauffage conventionnel se fait également par l'extérieur même s'il s'agit dans ce cas d'un transfert de chaleur entre l'échantillon et l'atmosphère du four et non d'un chauffage direct comme en induction (source de chaleur au sein même de l'échantillon). Un gradient thermique, conduisant à des échantillons avec une couche extérieure de densité plus élevée, peut par conséquent être envisagé pour les deux types de chauffages. Dans ce cas, on pourrait s'attendre à ce que le gradient soit accentué par des vitesses de chauffage élevées, ce qui n'est pas ce qui est observé : le gradient de densité observé en frittage par induction disparaît au contraire lorsque la vitesse de chauffage augmente (Figure D.IV.2). Une évaluation à partir des modèles analytiques classiques [LUI68] de diffusion thermique dans un cylindre montre que même un chauffage très rapide n'introduit pas de gradient thermique significatif. La diffusivité thermique du nickel est telle que, pour des échantillons de 16 mm de diamètre, même poreux (conductivité divisée par 10) l'homogénéisation thermique de l'échantillon (de la surface au cœur) est quasi instantanée : il faut quelques secondes pour atteindre un profil de température uniforme en appliquant un saut de température à la surface.

Ceci indique donc que, lors d'un chauffage conventionnel (à partir de la surface de l'échantillon) ou par induction (chauffage dans une « peau » au voisinage de la surface) on n'attend a priori aucun gradient de densité lié à un gradient thermique. La question porte donc plutôt sur l'origine d'un gradient de densité dans les expériences par induction à faible vitesse de chauffage, alors qu'aucun gradient thermique lié à la conduction et au chauffage « près de la surface » n'est attendu.

L'origine des observations est sans doute à chercher dans l'interaction du matériau et du champ. Une première question est celle de la pénétration du champ : dans le cas d'une porosité ouverte, le champ peut-il pénétrer « entre les particules » jusqu'au cœur de l'échantillon ? La réponse est négative, si l'on se réfère aux travaux de Scapolan et al. [SCA12], qui ont calculé par simulation numérique la pénétration « latérale » du champ dans un fil conducteur électrique multibrins : la profondeur de pénétration δ (peau électromagnétique) qu'ils ont obtenue est celle prévue par la conductivité effective du milieu (brins conducteurs + espaces entre les grains [porosité]), les brins du cœur étant « écrantés ». Un échantillon poreux, même si la porosité est ouverte, interagit donc avec le champ EM comme un échantillon massif, la profondeur de peau δ étant déterminée par la conductivité effective.

L'analyse des résultats doit donc bien être réalisée avec les valeurs de la profondeur de pénétration estimées dans la Partie D.III.1. Nous avons, dans cette partie, évalué la profondeur de pénétration du champ dans les cas extrêmes de chauffage lent et « ultrarapide ». Le Tableau D.IV.1 rappelle les profondeurs de pénétration à une valeur de température (1000°C) représentative de celles pour lesquelles les mécanismes de frittage sont activés. La taille de nos échantillons étant de l'ordre de 16 mm de diamètre et de 13 mm de longueur, on peut donc considérer en première approximation que le champ pénètre dans presque l'ensemble du volume total de l'échantillon lors d'un chauffage ultra-rapide, et dans une peau de l'ordre de 1 à 2 mm lors d'un chauffage lent.

Tableau D.IV.1 : Récapitulatif des profondeurs de pénétration estimées en fonction de la vitesse de chauffage, de la fréquence et de la température.

Profondeur de pénétration, δ	**50 kHz**	**150 kHz**
	1000°C	**1000°C**
Chauffage lent	1,8 mm	1,0 mm
Chauffage ultra-rapide	5,0 mm	3,0 mm

Goetzel dans son brevet [GOE41] suggère que le champ EM lors d'un chauffage par induction permettrait d'accélérer les mécanismes de frittage prépondérants, et notamment dans notre cas pour le nickel étudié la diffusion aux joints de grains. C'est le type d'hypothèse classique qui est fait dans les techniques « assistées par champ » pour expliquer leur efficacité. Dans le cas de l'induction, on peut envisager que le passage des courants induits au niveau des joints de grains entraine une surchauffe locale favorisant les mécanismes densifiants par activation thermique (Figure D.IV.3) aussi bien que le champ ait une action directe sur ces mécanismes. Ces effets d'accélération de la densification là où le champ (ou le courant induit) est présent sont *a priori* sensibles à des températures où les mécanismes densifiants ont une vitesse significative. Pour le nickel, on peut ainsi imaginer que vers 900 ou 1000°C, ils provoquent une accélération forte de la densification. Si le matériau a été chauffé lentement, cette accélération se produira dans la zone de peau de 1 à 2 mm, créant une zone plus dense ; si au contraire le chauffage a été assez rapide pour que la conductivité effective soit faible, il se produira dans l'ensemble de l'échantillon, conduisant à un échantillon plus homogène. Cette explication, qui reste assez sommaire, pourrait être testée en utilisant des échantillons de taille significativement différente, ce que notre installation actuelle ne permet pas.

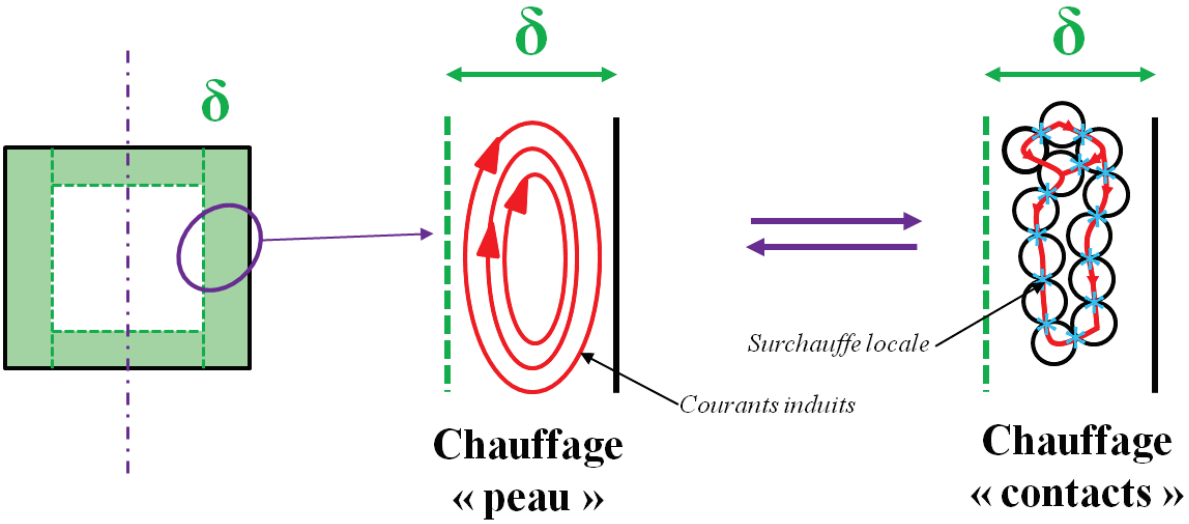


Figure D.IV.3 : Représentation schématique du chauffage par induction et de l'effet supposé des courants induits à l'échelle des grains de Ni.

b. Taille de grains

Si on compare les microstructures obtenues lors d'un chauffage conventionnel et par induction, la Figure D.IV.4 permet de mettre à nouveau en évidence la similitude des microstructures obtenues après un frittage par induction à une vitesse de chauffage très élevée (> 900°C/min) et après un frittage conventionnel à 25°C/min (Partie D.III.2 et D.III.3). Comme le montre cette figure, les microstructures obtenues en induction, après des cycles thermiques très courts (< 15 min), sont très semblables à celle obtenue en conventionnel tout en présentant une taille de grains plus faible malgré le palier à 1000°C (5 ou 10 min), non réalisé en frittage conventionnel, et une densité supérieure à 95%.

La Figure D.IV.5 confirme que le chauffage par induction limite la croissance des grains lors du frittage, comme Euler et May l'ont mentionné dans leur article [EUL80]. Il est toutefois difficile de déterminer la cause de cette limitation de la croissance granulaire, effet de la vitesse de chauffage et/ou du champ électromagnétique permettant d'atteindre des densités très élevées en peu de temps. D'après cette figure, la diminution de la taille de grains semble être, comme on a pu le voir, plus marquée lorsque l'on diminue la fréquence de travail.

D'après la Figure D.IV.5, le chauffage par induction entraine un décalage de la trajectoire de frittage vers des valeurs de taille de grains plus faibles, avec un effet encore plus marqué quand on diminue la fréquence. Il est important de noter également que les valeurs de densité prises pour les échantillons obtenus en induction à faible vitesse de chauffage (Δ = 10°C/min et □ = 25°C/min) correspondent à une densité moyenne puisque les échantillons sont hétérogènes ; cela signifie que ces valeurs sont légèrement minimisées puisque les tailles de grains ont été mesurées dans les zones les plus denses. Les trajectoires estimées sont donc légèrement décalées vers les hautes densités, minimisant l'écart entre les deux fréquences mais augmentant celui entre le chauffage conventionnel et par induction.

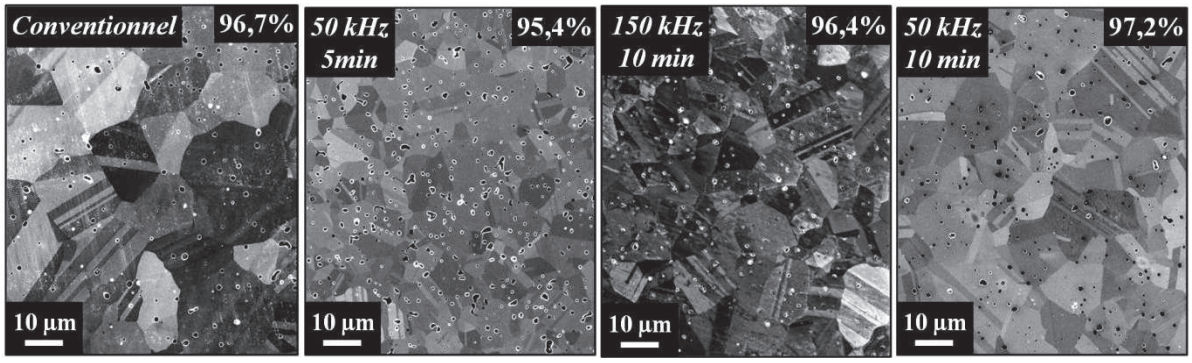


Figure D.IV.4 : Micrographies MEB au cœur d'échantillons de nickel, frittés conventionnellement à 25°C/min jusqu'à 1000°C sans palier et par induction à 50 et 150 kHz à 1000°C/min jusqu'à 1000°C avec différents temps de palier (5 et 10 min).

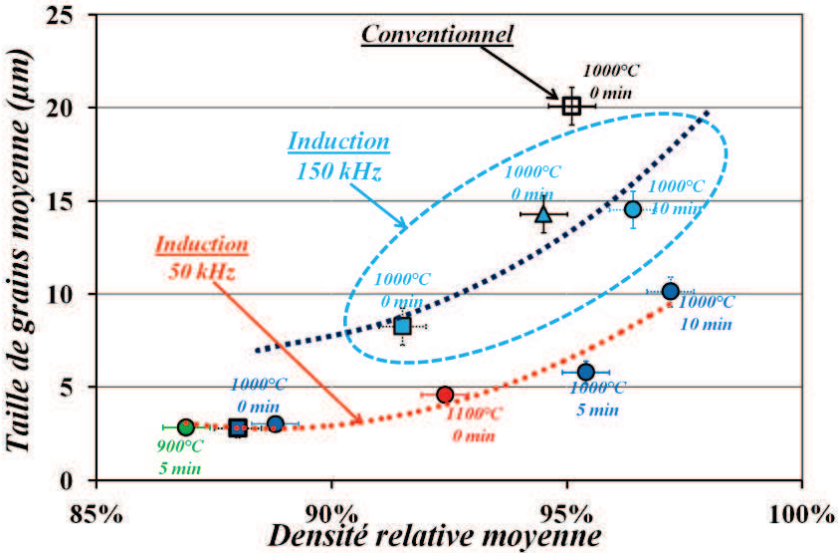


Figure D.IV.5 : Taille de grains moyenne en fonction de la densité relative finale des échantillons frittés conventionnellement et par induction, à 150 et 50 kHz à différentes vitesses de chauffage (triangle = 10°C/min - carré = 25°C/min - cercle = 1000°C/min) et maintenus à différentes températures pendant différents temps (0, 5 et 10 min).

c. Conclusions

L'ensemble des observations indique donc que le chauffage par induction permet d'obtenir en des temps beaucoup plus courts qu'en conventionnel des échantillons denses (> 96%) tout en limitant la croissance granulaire (facteur 4 ou 2).

Cette étude menée sur le frittage par induction du nickel a permis de mettre en évidence la possibilité d'utiliser cette technique pour le frittage. Elle a permis de démontrer les avantages de cette méthode de chauffage suggérés auparavant [GOE41, EUL80, CON77] : réduction significative des temps de cycle, possibilité d'obtention de densités élevées (≥ 96%) et limitation de la croissance granulaire.

Les expériences et les observations réalisées semblent indiquer un effet favorable des courants induits sur le frittage. En effet, il semblerait que le chauffage par induction permette d'accélérer les cinétiques de densification, phénomène pouvant être attribué à une surchauffe locale au niveau des joints de grains lors du passage du courant conduisant à une accélération des mécanismes de frittage (notamment la diffusion aux joints de grains).

4. Perspectives

A ce jour, des travaux de recherche au sein du laboratoire SIMaP ont démarré afin d'évaluer le potentiel de ce procédé (chauffage sélectif, chauffage ultra-rapide…) et de confirmer l'effet favorable ou non des courants induits dans d'autres conditions.

Il serait également intéressant par la suite de réaliser de nouveaux essais à des fréquences encore plus faibles (de l'ordre de 5 kHz) afin de voir si les tendances observées, et notamment la diminution de la taille de grains avec la fréquence, se confirme. De même, des essais en faisant varier la taille des échantillons lors d'un chauffage par induction permettraient d'aller plus loin dans l'interprétation des hétérogénéités observées à faibles vitesses de chauffage. Ces essais pourraient également être complétés par une étude du frittage conventionnel sur des échantillons de taille plus élevée en utilisant le dilatomètre optique en cours de mise au point au sein du laboratoire et en utilisant des vitesses de chauffage plus élevées que 25°C/min (le constructeur annonce des vitesses de chauffage pouvant atteindre des centaines de degrés par minute).

CONCLUSION

L'étude du frittage par micro-ondes de composites céramiques Al_2O_3-(Y) ZrO_2 (3 à 40%vol.) a été menée parallèlement à celle du frittage par induction d'une poudre métallique micronique de nickel. La démarche expérimentale adoptée a consisté à réaliser des expériences de frittage à vitesses de chauffage imposées (de 25 à 1000°C/min) sur ces matériaux modèles et des pièces de petites dimensions, en se référant aux comportements en frittage conventionnel tant au niveau macroscopique (courbes de densification) qu'au niveau microscopique (évolution microstructurale). L'analyse, l'interprétation et la discussion des résultats ont été faites pour dégager des comportements communs et mettre en évidence d'éventuels mécanismes de frittage spécifiques à l'une ou l'autre de ces deux techniques permettant un frittage ultrarapide.

L'étude en parallèle de ces deux techniques de frittage a en effet mis en évidence des similitudes. Au niveau technique, les équipements de frittage par micro-ondes et par induction permettent l'un comme l'autre de maitriser une rampe de chauffage ainsi que des paliers en température par asservissement manuel de la puissance du générateur ; des vitesses de chauffage faibles (10°C/min) à très élevées (jusqu'à 1000°C/min) peuvent ainsi être imposées. Au niveau chauffage, les expériences réalisées ont montré que, quelle que soit la technique considérée, une interaction directe entre le champ électromagnétique et la matière permettait de chauffer le matériau jusqu'à des températures suffisantes pour le frittage. Dans les deux cas, cette interaction du champ électromagnétique avec le matériau permet d'atteindre des vitesses de chauffage très élevées et donc de réduire de manière significative les temps de cycle thermique, tout en obtenant de densités élevées sans apparition de défaut notable. Bien que l'effet du champ électromagnétique semble différent en fonction de la technique de chauffage et du matériau étudié, celui-ci semble avoir un effet prononcé lors des premiers stades du frittage quelle que soit la technique considérée.

Bien que ces techniques présentent des points communs, cette étude a permis de mettre en évidence certaines différences de comportements.

D'un point de vue densification, les micro-ondes sont toujours favorables, que ce soit à vitesse de chauffage faible ou élevée pour les matériaux céramiques étudiés. En revanche, lors d'un chauffage par induction et dans le cas du nickel, on observe un effet négatif aux faibles vitesses de chauffage (<100°C/min). Dans ces conditions, les échantillons obtenus après frittage sont hétérogènes et présentent des densités moyennes plus faibles que celles obtenues en conventionnel pour les mêmes conditions de frittage.

Cette étude confirme également que les mécanismes de chauffage liés au champ électromagnétique ont un effet sur le frittage qui dépend à la fois du matériau et de la technique de chauffage.

Lors du chauffage par induction d'un comprimé de nickel, notre interprétation est que les courants induits dans la matière entrainent une accélération du mécanisme de frittage prépondérant, à savoir la diffusion aux joints de grains, permettant ainsi d'atteindre des densités proches de 96% en des temps très courts (< 15 min). Cette accélération peut être expliquée par une surchauffe locale au niveau des joints de grains due au passage des courants induits. Cette hypothèse attribue l'accélération de la densification au chauffage par induction mais la vitesse de chauffage élevée peut aussi avoir un effet positif.

D'un point de vue microstructural, le chauffage rapide par induction permet d'obtenir des tailles de grains plus faibles que le chauffage conventionnel pour une même densité finale. Il est toutefois difficile de déterminer si la raison de cette limitation de la croissance des grains est un effet de la vitesse de chauffage ou un effet propre à la technique (champ électromagnétique, courants induits).

Dans le cas du chauffage par micro-ondes de composites Al_2O_3-(Y)ZrO_2, les expériences ont montré que 3%vol. Y-ZrO_2 suffisent pour permettre un chauffage micro-ondes direct et la densification d'une matrice alumine à faibles pertes diélectriques. La zircone, même en faible quantité, jouerait ainsi le rôle de suscepteur interne. Néanmoins, on peut aussi imaginer que la diffusion d'yttrium provenant de la zircone aux joints de grains de l'alumine influe sur l'interaction avec les micro-ondes.

Pour toutes les compositions et pour toutes les vitesses de chauffage, le chauffage par micro-ondes accélère fortement la densification. Dans le cas du composite à 3%vol. Y-ZrO_2, c'est essentiellement la densification de l'alumine qui doit être considérée. Le mécanisme gouvernant la densification de l'alumine pendant les premiers stades du frittage est la diffusion des cations Al^{3+} aux joints de grains, elle-même pouvant être limitée par une étape de « réaction d'interface » pour des alumines à très faibles tailles de grain. D'après nos observations concernant les mécanismes mis en jeu lors du frittage conventionnel du composite à 3%vol. Y-ZrO_2 et la littérature sur l'alumine dopée à l'yttrium, il existe un effet ralentisseur de l'yttrium sur la diffusion aux joints de grains ; les micro-ondes pourraient atténuer cet effet ralentisseur en accélérant simultanément la réaction d'interface et la diffusion aux joints de grains. Dans le cas des composites à 10 et 40%vol. Y-ZrO_2, les hypothèses avancées pour le frittage micro-ondes du mélange à 3%vol. Y-ZrO_2 s'appliquent également. Toutefois, la teneur en ZrO_2 étant plus élevée, le frittage de la phase ZrO_2 doit aussi être pris en compte ; l'effet des micro-ondes serait analogue sur les mécanismes de densification (diffusion aux joints de grains ou aux interfaces).

Contrairement au chauffage par induction, les observations microstructurales après frittage par micro-ondes ne mettent pas en évidence d'effet significatif des micro-ondes sur la croissance granulaire par comparaison avec les résultats obtenus en conventionnel.

Les résultats obtenus ouvrent la voie pour de nouvelles études afin d'enrichir la connaissance de ces techniques de chauffage ultrarapide appliquées au frittage. De premières suggestions ont été formulées dans la discussion des chapitres C et D avec l'objectif d'approfondir les observations faites indépendamment pour les deux techniques étudiées.

Sur le plan technique, il serait intéressant d'améliorer l'automatisation et l'instrumentation des équipements de frittage par micro-ondes et par induction afin de programmer les cycles thermiques imposés et de suivre la densification ; l'adaptation en cours dans la cavité micro-ondes monomode du laboratoire SIMAP, par Jérémie Croquesel, d'un système de dilatométrie optique mis au point à l'Ecole des Mines de St Etienne [ZYM11] est une première étape.

Ce travail n'a pas cherché à exploiter une autre caractéristique commune aux deux techniques de frittage étudiées : la sélectivité de chauffage. L'application à l'élaboration de multi-matériaux est un axe de recherche intéressant qui reste à développer : couplage spécifique à l'échelle macroscopique (constituants d'un multi-matériau) ou microscopique (phase d'un matériau composite).

En parallèle de ces études expérimentales, des travaux dans le domaine de la modélisation numérique du frittage par micro-ondes et par induction restent également nécessaires, associées à un travail expérimental de détermination des paramètres d'entrée (propriétés diélectriques des matériaux), afin d'aider à la compréhension des interactions entre les matériaux et le champ électromagnétique que ce soit lors d'un chauffage par micro-ondes ou par induction et d'étudier le frittage de pièces de plus grandes dimensions.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[AGR00] D. Agrawal, J. Cheng, and R. Roy, Microwave sintering of ceramics, composites and metal powders : Recent development, *Innovative Processing /Synthesis : Ceramics, Glasses, Composites IV, Am. Ceram. Soc. Publ.*, 273 - 284 (2000).

[ANK01] R. M. Anklekar, D. K. Agrawal, and R. Roy, Microwave sintering and mechanical properties of PM copper steel, *Powder Metallurgy*, **44** [4] 355-362 (2001).

[AND94] Rostislav A. Andrievski, Compaction and sintering of ultrafine powders, *The International Journal of Powder Metallurgy*, **30** [1] 59–66 (1994).

[ART83] E. Artz, M.F. Ashby, R.A. Verrall Interface controlled diffusional creep *Acta Metallurgica Vol. 31n°12 pp. 1977-1989 (1983)*

[ASH69] M.F. Ashby On interface reaction control of Nabarro-Herring creep and sintering *Scripta metallurgica Vol.3 pp 837-842 (1969)*

[ASH74] M. F. Ashby, First report on sintering diagrams, *Acta Materialia*, **22**, 275–289 (1974).

[BAT11] R.M. Batista, and E.N.S. Muccillo, Densification and grain growth of 8YSZ containing NiO, *Ceramics International*, **37**, 1047-1053 (2011).

[BER93] D. Bernache-Assolant, M. Soustelle, et C. Monty, *Chimie Physique du frittage*, Hermès, Paris (1993).

[BER07a] G. Bernard –Granger, and C. Guizard, Sintering of an ultra pure α-alumina powder : I. Densification, grain growth and sintering path, *Journal of Materials Science*, **42**, 6316-6324 (2007).

[BER07b] G. Bernard-Granger, and C. Guizard, Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder, *Journal of the American Ceramic Society,* **90** [4] 1246-1250 (2007).

[BHA07] P.P. Bhattacharjee, S.K. Sinha, and A. Upadhyaya, Effect of sintering temperature on grain boundary character distribution in pure nickel, *Scripta Materialia*, **56** [1] 13–16 (2007).

[BIA06] S. Biamino, P. Fino, M. Pavese, and C. Badini, Alumina-zirconia-yttria nanocomposites repared by solution combustion synthesis, *Ceramics International*, **32**, 509-513 (2006).

[BLA09] Deborah C. Blaine, Linearization of master sintering curve, *Journal of the American Ceramic Society*, **92** [7] 1403-1409 (2009).

[BOK95] B.S. Bokstein, H.D. Bröse, L.I. Trusov, and T.P. Khvostantseva, Diffusion in nanocrystalline nickel, *Nanostructured Materials*, **6** [5-8] 873-876 (1995).

[BON67] L. J. Bonis et al., Method of heating and forming powdered metals, *US Patent n°3.331.686* (1967).

[BOU10] D. Bouvard, S. Charmond, and C.P. Carry, Finite element modeling of microwave sintering, *Advances in Sintering Science and Technology, Ceramic Transactions*, **209**, 173-180 (2010).

[BOW02] P. Bowen, and C. Carry, From powders to sintered pieces : forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides, *Powder Technology*, **128**, 248-255 (2002).

[BRO03] Kristen H. Brosnan, G. L. Messing, and D. K. Agrawal, Microwave sintering of alumina at 2,45 GHz, *Journal of the American Ceramic Society*, **86** [8] 1307-1312 (2003).

[CAL07] J. Callebaut (Laborelec), *Chauffage par induction, In* Guide Power Quality, Section 7 : « Efficacité Energétique », Association Leonardo ENERGY, Août 2007.

[CAS05] D. Casellas, M.M. Nagl, L. Llanes, and M. Anglada, Microstructural coarsening of zirconia-toughened alumina composites, *Journal of the American Ceramic Society,* **88** [7] 1958-1963 (2005).

[CHA07] J.-M. Chaix, *L'analyse d'images appliquée à la caractérisation des matériaux*, *dans* Traité des matériaux, Tome 2 : "Caractérisation des matériaux", chapitre 3 ; éd. S. Degallaix, B. Ilschner, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 67-102 (2007).

[CHA09a] Sylvain Charmond, *Développement d'un four micro-ondes monomode et frittage de poudres céramique et métallique,* PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.

[CHA10] S. Charmond, C.P. Carry, and D. Bouvard, Densification and microstructure evolution of Y-Tetragonal Zirconia Polycrystal powder during direct and hybrid microwave sintering in a single-mode cavity, *Journal of the European Ceramic Society*, **30**, 1211-1221 (2010).

[CHE00] I.-W. Chen, and X.-H. Wang, Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*, **404**, 168-171 (2000).

[CHE01] J. Cheng, R. Roy, and D. Agrawal, Experimental proof of major role of magnetic field losses in microwave heating of metal and metallic composites, *Journal of Materials Science Letters*, **20** [17] 1561-1563 (2001).

[CHE02] J. Cheng, R. Roy, and D. Agrawal, Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields, *Material Research Innovations*, **5** [3-4] 170-177 (2002).

[COL79] Ph. Colomban, et J.C. Badot, Le chauffage par micro-ondes : méthode de cuisson des céramiques en 1990, *L'INDUSTRIE CERAMIQUE*, n°275 (1979).

[COL10] M. Cologna, B. Rashkova, and R. Raj, Flash sintering of nanograin zirconia in < 5 s at 850°C, *Journal of the American Ceramic Society*, **93** [11] 3556–3559 (2010)

[COL11] M. Cologna, A. Prette, and R. Raj, Flash sintering of cubic yttria stabilized zirconia at 750°C for possible use in SOFC manufacturing, *Journal of the American Ceramic Society,* **94**, 316-319 (2011).

[COM96] P. F. Combes, Micro-ondes : 1. Lignes, guides et cavités, *Ed. Dunod*, Paris (1996).

[CON73] R. L. Conta, Process for heating and sintering ferrous powder metal compacts, *US Patent n°3.779.747* (1973).

[CON75] R. L. Conta, Process for heating and sintering ferrous powder metal compacts with radio frequency magnetic field, *US Patent n°3.894.892* (1975).

[CON77] R. L. Conta, A Process for Improved Induction Heating of Powder Metal Compacts, *Conference on electric process heating in industry*, vol. IA-13 [4] (1977).

[COS89] M.Coster, et J.L. Chermant, Précis d'analyse d'images, Ed. du CNRS (1989).

[DAS08] S. Das, A. K. Mukhopadhyay, S. Datta, and D. Basu, Prospects of microwave processing : an overview, *Bulletin of Materials Science*, **31** [7] 943-956 (2008).

[DEM11] D. Demirskyia, D. Agrawal, and A. Ragulya, Neck growth kinetics during microwave sintering of nickel powder, *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 1790–1795 (2011).

[DEV00] G. Develey, Chauffage par induction électromagnétique : principes, *Techniques de l'Ingénieur*, Vol. D5935, Editions T. I. (02/2000).

[DIL06] S. J. Dillon, and M. P. Harmer, Intrinsic grain boundary mobility in alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, 3885-3887 (2006).

[DUN88] J. R. Dunn, Induction sintering process and apparatus, *US Patent n°4.720.615* (1988).

[ERA96] Société Eramet, Métallurgie du nickel M2250, traité Matériaux métalliques, *Techniques de l'Ingénieur*, Editions T.I. (04/1996).

[ERN09] R. Ernst, Cours sur les « Notions sur les aspects électriques des systèmes à induction monophasés », Groupe EPM, Laboratoire SIMaP, Mars 2009.

[EUL80] K.-J. Euler and J. May, Inductive liquid phase sintering of cu-al bronzes, *Powder Metallurgy International*, **12** [3] 138-140 (1980).

[FLI04] FLIR Systems™, Manuel d'utilisation de la caméra ThermoVision™ A40M (2004).

[FUL51] R. L. Fullman and J. C. Fisher, Formation of annealing twins during grain growth, *J. Appl. Phys.*, **22** [11] 1350–1355 (1951).

[GAR87] F. Gardiol, Electromagnétisme & Hyperfréquences, Traité d'Electronique et d'Electrotechnique, J. Neirynck, *Ed. Dunod*, Paris (1987).

[GER96] Randall M. German, *Sintering theory and practice*, Chapitre 8 : Novel sintering techniques (404-408), Wiley-Interscience, 1996.

[GOE41] C. G. Goetzel, Powder metallurgy, *US Patent n°2.235.835* (1941).

[GOL99] A. Goldstein, N. Travitzky, A. Singurindy, and M. Kravchik, Direct microwave sintering of yttria-stabilized zirconia at 2,45 GHz, *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 2067-2072 (1999).

[GRA09] S. Grasso, Y. Sakka, and G. Maizza, Electric current activated/assisted sintering (ECAS) : A review of patents 1906–2008, *Science and Technology of Advanced Materials*, **10**, 24 (2009).

[GRE70] G.W. Greenwood The possible effects on diffusion creep of some limitation of grains boundaries as vacancy sources or sinks *Scripta Metallurgica, **4**, 171-174 (1970)*

[GUB09] J. Gubicza, H-Q. Bui, F. Fellah, and G. F. Dirras, Microstructure and mechanical behavior of ultrafine-grained Ni processed by different powder metallurgy methods, *Journal of Materials Research*, **24** [1] 217–26 (2009).

[HAN92] J.D. Hansen, R.P. Rusin, M.-H. Teng, and D.L. Johnson, Combined stage sintering model, *Journal of the American Ceramic Society*, **75** [5] 1129-1135 (1992).

[HAU05] J-M Haussonne, C. Carry, P. Bowen, and J. Barton, Traité des Matériaux 16 – Céramiques et Verres, *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes* (2005).

[HEL01] M. Helier, Techniques micro-ondes : structures de guidage, dispositifs et tubes micro-ondes, *Ellipses Editions* (2001).

[ITC] Infrared Training Center, Manuel de cours, Niveau 1 : Thermographie, Publication No 1 560 093_F.

[JIA06] Y. Jia, Y. Hotta, K. Sato, and K, Watari, Homogeneous ZrO_2-Al_2O_3 composite prepared by nano-ZrO_2 particle multilayer-coated Al_2O_3 particles, *Journal of the American Ceramic Society*, **89** [3] 1103-1106 (2006).

[KHA07] Khalil Abdelrazek Khalil, Sug Won Kim, and Hak Yong Kim, Consolidation and mechanical properties of nanostructured hydroxyapatite - (ZrO_2 + 3 mol.% Y_2O_3) bioceramics by high-frequency induction heat sintering, *Materials Science and Engineering A*, **456**, 368–372 (2007).

[KIM91] H. D. Kimrey, J. O. Kiggans, M. A. Janney, and R. L. Beatty, Microwave sintering of zirconia-toughened alumina composites, *Materials Research Society*, **189**, 243-255 (1991).

[KIM04] Hwan-Cheol Kim, Dong-Young Oh, and In-Jin Shon. Sintering of nanophase WC-15vol.%Co hard metals by rapid sintering process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **22**, 197–203 (2004).

[KIM05] H.C. KIM, I. J. Shon et Z. A. Munir, Rapid sintering of ultra-fine WC-10 wt% Co by high-frequency induction heating, *Journal of Materials Science*, **40**, 2849 – 2854 (2005).

[KIM06] S. W. Kim, and K. A.-R. Khalil, High-frequency induction heat sintering of mechanically alloyed alumina – yttria-stabilized zirconia nano-bioceramics, *Journal of the American Ceramic Society,* **89** [4] 1280-1285 (2006).

[LAN04] D. Lance, F. Valdivieso, and P. Goeuriot, Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, **24** [9] 2749-2761 (2004).

[LEE99] K.-Y. Lee, P. H. Dearhouse, and Eldon D. Case, Microwave sintering of alumina using four single-cavity modes, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **7** [3] 159-166 (1999).

[LEG99] C. Legros, C. Carry, P. Bowen, H. Hofmann, Sintering of a transition Alumina : Effects of Phase Transformation, Powder Characteristics and Thermal Cycle *Journal of the European Ceramic Society,* **19,** 1967-1978 (1999).

[LI12] S. Li, H. Izui, M. Okano, W. Zhang, and T. Watanabe, Microstructure and mechanical properties of ZrO_2 (Y_2O_3) – Al_2O_3 nanocomposites prepared by spark plasma sintering, *Particuology*, **10**, 345-351 (2012).

[LIN97] F. J. T. Lin and L. C. De Jonghe, Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique, *Journal of the American Ceramic Society*, **80** [9] 2269-77 (1997).

[LUI68] A.V. Luikov, Analytical Heat Diffusion Theory, *Academic Press*, 1968.

[MAT05] K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ohgai, N. Enomoto, and J. Hojo, Sintering kinetics at constant rates of heating ; effect of Al_2O_3 on the initial sintering stage of fine zirconia Powder, *Journal of the American Ceramic Society,*. **88** [12] 3346-3352 (2005).

[MAT08] K. Matsui, T. Yamakawa, M. Uehara, N. Enomoto, and J. Hojo, Mechanism of alumina-enhanced sintering of fine zirconia powder : influence of alumina concentration on the initial stage sintering, *Journal of the American Ceramic Society,* **91** [6] 1888-1897 (2008).

[MAZ09] M. Mazaheri, A. Simchi, M. Dourandish, and F. Golestani-Fard, Master sintering curves of a nanoscale 3Y-TZP powder compacts, *Ceramics International*, **35**, 547-554 (2009).

[MEN08] R.R. Menezes, and R.H.G.A. Kiminami, Microwave sintering of alumina-zirconia nanocomposites, *Journal of Materials Processing Technology*, **203**, 513-517 (2008).

[MIN12] L. Minier, S. Le Gallet, Yu. Grin, and F. Bernard, A comparative study of nickel and alumina sintering using spark plasma sintering (SPS), *Materials Chemistry and Physics*, article in press (2012).

[MIZ04] M. Mizuno, S. Obata, S. Takayama, S. Ito, N. Kato, T. Hirai, and M. Sato, Sintering of alumina by microwave heating, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 387-391 (2004).

[MOU08] G. Moulin, J. Favergeon, et G. Béranger, Zircone – céramique fonctionnelle N 3 210, *Techniques de l'Ingénieur*, Editions T.I. (10/2008).

[MUN06] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *Journal of Materials Science*, **41** [3] 763-777 (2006).

[MUN11] Z. A. Munir, and D. V. Quach, Electric current activation of sintering : a review of the pulsed electric current sintering process, *Journal of the American Ceramic Society*, **94** [1] 1-19 (2011).

[NAI11] F. Naimi, L. Minier, S. Le Gallet, J.C. Niepce, and F. Bernard, La technologie FAST, une solution rapide pour fritter, assembler et synthétiser différentes classes de matériaux, In *20ème Congrès Français de Mécanique* (2011).

[NIG96] S.A. Nightingale, D;P. Dunne, and H.K. Worener, Sintering and grain growth of 3 mol% yttria zirconia in a microwave field, *Journal of Materials Science*, **31**, 5039-5043 (1996).

[OGH10] M. Oghbaei, and O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering : a review of fundamentals, advantages and applications, *Journal of Alloys and Compounds*, **494**, 175-189 (2010).

[OIS83] Y. Oishi, K. Ando and Y. Sakka, Lattice and grain-boundary diffusion coefficients of cations in stabilized zirconia, pp. 208-219 in Advances in Ceramics 7 : Additives and interfaces in Electronic ceramics, Edited by M. F. Yan and A. H. Heuer, American Ceramic Society, Columbus (1983).

[OND98] H.M. Ondik, and H. F. McMurdie, Phase diagrams for zirconium and zirconia systems, *The American Ceramic Society*, 10-35 (1998).

[OSB73] Jr. Osborn, Method of heating a workpiece of particulate material, *US Patent n°3.708.645* (1973).

[OUY12] C.X. Ouyang, S.G. Zhu, J.Ma, and H.X. Qu, Master sintering curve of nanocomposite WC-MgO powder compacts, *Journal of Alloys and Compounds*, **518**, 27-31 (2012).

[PAL67] H. Palmour III, and D. R. Johnson, Phenomenological model for rate-controlled sintering, *Sintering and related phenomena*, 777-792 (1967).

[PAN05] B. B. Panigrahi, M. M. Godkhindi, K. Das, P. G. Mukunda, V. V. Dabhade, and P. Ramakrishnan, Sintering mechanisms of attrition milled titanium nano powder, *Journal of Materials Research*, **20**, 827–836 (2005).

[PAN07] Bharat B. Panigrahi, Sintering and grain growth kinetics of ball milled nanocrystalline nickel powder, *Materials Science and Engineering: A*, **460-461**, 7-13 (2007).

[PAR91] S.S. Park, and T.T. Meek, Characterization of Zr02-Al2O3 composites sintered in a 2.4 GHz electromagnetic field, *Journal of Materials Science,* **26**, 6309-6313 (1991).

[PET99] G. Petzow, V. Carle, and U. Harnisch, Metallographic Etching, 2nd Edition, ASM International (1999).

[PIL93] P. Piluso, *Etude du frittage réactif de la mullite et du titanate d'aluminium par chauffage micro-ondes*, Thèse de l'Université Paris VI (1993).

[PRE11] A. L. G. Prette, M. Cologna, V. Sglavo, and R. Raj, Flash sintering of Co2MnO4 spinel for solid oxide fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, **196**, 2061-2065 (2011).

[RAE09] F. Raether, and P. Schulze Horn, Investigtion of sintering mechanisms of alumina using kinetic fiel and master sintering diagrams, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 2225-2234 (2009).

[RAG95] A.V. Ragulya and V.V. Skorokhod, Rate-controlled sintering of ultrafine nickel powder, *Nanostructured Materials*, **5** [7-8] 835–843 (1995).

[RAJ11] R. Raj, M. Cologna, and J.S.C. Francis, Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **94** [7] 1941-1965 (2011).

[RAO03] P.G. Rao, M. IWASA, T. Tanaka, I. Kondoh, and T. Inoue, Preparation and mechanical properties of Al_2O_3-15 wt.% ZrO_2 composites, *Scripta Materialia*, **48**, 437-441 (2003).

[ROY99] R. Roy, D. Agrawal, J. Cheng, and S. Gedevanishvili, Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field, *Nature*, **399**, 668-670 (1999)

[SAI06] K. Saitou, Microwave sintering of iron, cobalt, nickel, copper and stainless steel powders, *Scripta Materialia*, **54**, 875-879 (2006).

[SAM92] J. Samuels, J. R. Brandon, Effect of composition on the enhanced microwave sintering of alumina-based ceramic composites, *Journal of Materials Science*, **27**, 3259-3265 (1992).

[SAR67] R. V. Sara, Method for induction sintering refractory carbide articles, *US Patent n°3.352.951* (1967).

[SAT95] E. Sato, and C. Carry, Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained α-alumina, *Journal of The European Ceramic Society*, **15** [1] 9-16 (1995).

[SAT96] E. Sato, and C. P. Carry, Yttria doping and sintering of submicrometer-grained α-alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, **79** [8] 2156-2160 (1996).

[SCA12] R. Scapolan, A. Gagnoud, Y. Du Terrail, Modélisation de conducteurs multibrins par conductivité électrique équivalente, Numelec Marseille, 2012.

[SCH06] D.K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, Third Edition, *John Wiley & Sons* (2006).

[SHI95] J.L. Shi, and T.S. Yen, Densification and Microstructure Development of Alumina/Y-TZP Composite Powder (Y-TZP-rich) Compacts, *Journal of the European Ceramic Society*, **15**, 363-369 (1995).

[SHO09] In-Jin Shon, In-Kyoon Jeong, In-Yong Ko, Jung-Mann Doh, and Kee-Do Woo, Sintering behavior and mechanical properties of WC-10Co, WC-10Ni and WC-10Fe hard materials produced by high-frequency induction heated sintering, *Ceramics International*, **35**, 339–344 (2009).

[SHO12] In-Jin Shon, Seung-Hoon Jo, Jung-Mann Doh, Jin-Kook Yoon, and Bang-Ju Park, Mechanical synthesis and rapid consolidation of nanostructured FeAl-Al_2O_3 composites by high-frequency induction heated sintering, *Ceramics International*, **38**, 6035–6039 (2012).

[STC09] G. Fantozzi, S. Le Gallet, and J.C. Nièpce, *Science & Technologies Céramiques*, chapitre « Frittage des céramiques », page 220, GFC (2009).

[SU96] Hunghai Su, and D. Lynn Johnson, Master sintering curve : a practical approach to sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, **79** [12] 3211-3217 (1996).

[SUD92] O. Sudre, and F.F. Lange, Effect of inclusions on densification ; 1, Microstructural development in an Al_2O_3 matrix containing a high volume fraction of ZrO2 inclusions, *Journal of the American Ceramic Society,* **75** [3] 519-524 (1993).

[SUT89] W.H. Sutton, Microwave processing of ceramic materials, *Ceramic Bulletin*, **68** [2] 376-386 (1989).

[THO99] E.T. Thostenson, and T.-W. Chou, Microwave processing : fundamentals and applications, *Composites: Part A 30*, 1055-1071 (1999).

[TOK97] M. Tokita. Mechanism of spark plasma sintering. In *Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials*, ed S. Miyake and M. Samandi. JWRI, Osaka Universities Japan, 69–76 (1997).

[TRA00] N.A. Travitzky, A. Goldstein, O. Avsian, and A. Singurindi, Microwave sintering and mechanical properties of Y-TZP/20 wt.% Al_2O_3 composites, *Materials Science and Engineering*, **A286**, 225-229 (2000).

[VEL04] G. Veltl, F. Petzold, and P.A. Pueschner, Effects of microwaves on sintering processes, *Powder Metallurgy, World Congress*, **107** (2004) http://www.pueschner.com/downloads/publications/paper83 PM2004 final.pdf.

[WAN90] J. Wang, and R. Raj, Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina and alumina doped with zirconia or titania, *Journal of the American Ceramic Society*, **73** [5] 1172-1176 (1990).

[WAN91] J. Wang, and R. Raj, Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **74** [8] 1959-1965 (1991).

[WAN06] J. Wang, J. Binner, B. Vaidhyanathan, N. Joomun, J. Kilner, G. Dimitrakis, and T.E. Cross, Evidence for the microwave effect during hybrid sintering, *Journal of the American Ceramic Society,* **89**, 1977-1984 (2006).

[WEI08] M. Weimin, W. Lei, G. Renguo, S. Xudong, and L. Xikun, Sintering densification, microstructure and transformation behavior of $Al_2O_3/ZrO_2(Y_2O_3)$ composites, *Materials Science and Engineering*, **A477**, 100-106 (2008).

[XUE90] L. A. Xue, and I. -W. Chen, Deformation, grain growth of low-temperature-sintered high-purity alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, 3518-3521 (1990).

[YOU70] W. S. Young, and I. B. Cutler, Initial sintering with constant rates of heating, *Journal of the American Ceramic Society,* **53** [12] 659-663 (1970).

[ZYM11] D. Żymełka, S. Saunier, J. Molimard, and D. Goeuriot, Contactless monitoring of shrinkage and temperature distribution during hybrid microwave sintering, *Advanced Engineering Materials*, **13** [9] 901-905 (2011).

ANNEXES

ANNEXES **233**

ANNEXE 1 : TRAITEMENT DES COURBES DILATOMETRIQUES 237
ANNEXE 2 : CAVITE MONOMODE RESONANTE 247
ANNEXE 3 : DIAGRAMMES D'ARRHENIUS, POUDRES CERAMIQUES. 251

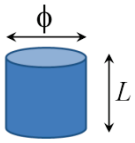
Annexe 1 : traitement des courbes dilatométriques

Evaluation des densités relatives à partir des courbes dilatométriques de retrait ΔL

1. Définitions et relations de base

- Volume :

$$V = \frac{\pi}{4} L\Phi^2 = \frac{\pi}{4} L_0 \Phi_0^{\,2} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)\left(1 + \frac{\Delta \Phi}{\Phi_0}\right)^2 \qquad \textbf{a.1}$$



- Retrait mesuré par le dilatomètre :

$$\Delta L = L(T) - L_0 \qquad \textbf{a.2}$$

Avec L_0 : longueur initiale de l'échantillon
$L(T)$: longueur à la température T au cours du frittage

- Densité relative :

$$\rho = \frac{V_{th}}{V} \qquad \textbf{a.3}$$

Avec : V= volume mesuré
V_{th} = volume « théorique » du matériau dense pour une même masse à la même température

- Densité relative initiale (mesurée à l'ambiante T_0) :

$$\rho_0 = \frac{V_{th}(T_0)}{V_0(T_0)} \qquad \textbf{a.4}$$

Avec : $V_0(T_0)$ = volume du comprimé à cru (initial) mesuré à température ambiante T_0
V_{th} = volume « théorique » du matériau dense pour une même masse à la même température T_0

- Densité relative finale (mesurée à l'ambiante par la méthode d'Archimède) :

$$\rho_f = \frac{V_{th}(T_0)}{V_f(T_0)} \qquad \textbf{a.5}$$

Avec : $V_f(T_0)$ = volume final de l'échantillon mesuré à température ambiante T_0
V_{th} = volume « théorique » du matériau dense pour une même masse à la même température T_0

- Coefficient de dilatation thermique :

$$\alpha = \frac{dL}{dT} = \frac{d\Phi}{dT} \qquad \textbf{a.6}$$

α = coefficient de dilatation thermique, **mesuré** au refroidissement et supposé constant

- Coefficient d'anisotropie du retrait :

$$k = \frac{\Phi_f - \Phi_0}{\Phi_0} \Big/ \frac{L_f - L_0}{L_0} \qquad \textbf{a.7}$$

k = coefficient d'anisotropie **mesuré** à froid sur échantillons initial (indice 0) et final (indice f)

2. Densité relative calculée à partir du retrait

a. *Calcul simple : on néglige la dilatation thermique et l'anisotropie*

Négliger la dilatation thermique et l'anisotropie revient à :

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \qquad a.8$$

$$V_{th}(T) = V_{th}(T_0) \qquad a.9$$

Et donc :

$$\rho(T) = \frac{V_{th}(T_0)}{V(T)} = \frac{V_{th}(T_0)}{V_0(T_0)\left(1+\frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} = \rho_0 \frac{1}{\left(1+\frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \qquad a.10$$

L'équation a.10 conduit à **une pseudo densité relative « rapportée à la densité (masse volumique) théorique à froid ».**

b. *Prise en compte de l'anisotropie seule*

Dans ce cas, on néglige la dilatation thermique et on prend en compte uniquement l'anisotropie. On fait ainsi l'hypothèse suivante :

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} \Big/ \frac{\Delta L}{L_0} = k \text{ constant} \qquad \text{Soit } \frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} = k\frac{\Delta L}{L_0} \qquad a.11$$

On obtient alors l'équation suivant :

$$\rho(T) = \frac{V_{th}(T_0)}{V(T)} = \frac{V_{th}(T_0)}{V_0(T_0)\left(1+\frac{\Delta L}{L_0}\right)\left(1+k\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2} = \rho_0 \frac{1}{\left(1+\frac{\Delta L}{L_0}\right)\left(1+k\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2} \qquad a.12$$

L'équation a.12 donne **toujours une pseudo densité relative « rapportée à la densité théorique à froid »**.

c. *Prise en compte de la dilatation thermique seule*

Dans ces conditions, on fait l'hypothèse d'un retrait isotrope (k = 1) et d'un coefficient de dilation thermique α constant :

$$\rho(T) = \frac{V_{th}(T)}{V(T)} = \rho_0 \frac{(1+\alpha\Delta T)^3}{\left(1+\frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \qquad a.13$$

Ceci est **correct en l'absence d'anisotropie, or l'expérience montre que k est légèrement différent de 1.**

d. Prise en compte de l'anisotropie et de la dilatation thermique

➔ **Version « basique » (ordre 0), on obtient l'équation suivante :**

$$\rho(T) = \frac{V_{th}(T)}{V(T)} = \rho_0 \frac{(1+\alpha\Delta T)^3}{\left(1+\frac{\Delta L}{L_0}\right)\left(1+k\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2} \qquad \textit{a.14}$$

On peut trouver cette correction dans l'article suivant : D. Lance, F. Valdivieso, and P. Goeuriot. Correlation between densification rate and microstructural evolution for pure alpha alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, **24** (9) 2749–2761 (2004).

➔ **Version corrigée au premier ordre :**

L'équation précédente introduit un artefact lorsqu'il y a variation de température sans retrait : alors que la densité relative doit rester constante, la relation prévoit une variation :

$$\frac{\rho(T)}{\rho_0} = \frac{(1+\alpha.\Delta T)^3}{(1+\alpha.\Delta T)(1+k\alpha.\Delta T)^2} \qquad \textit{a.15}$$

C'est ce qui conduit artificiellement à une pente sur les courbes $\rho(T)$ lors du refroidissement alors que la densification est terminée (la pente peut d'ailleurs être positive ou négative selon la valeur de *k*).

L'hypothèse $\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} \Big/ \frac{\Delta L}{L_0} = k$ *doit être corrigée*, car l'anisotropie ne s'applique que sur la partie $\Delta\Phi\big|_F$ de $\Delta\Phi$ qui est liée au frittage (et non à la dilatation thermique) :

$$\left.\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0}\right|_F = k\left.\frac{\Delta L}{L_0}\right|_F \qquad \textit{a.16}$$

En Ecrivant :

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} = \left.\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0}\right|_F + \alpha\Delta T \qquad \text{Et } \left.\frac{\Delta L}{L_0}\right|_F = \frac{\Delta L}{L_0} - \alpha\Delta T \qquad \textit{a.17}$$

Il vient :

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi_0} = k\left.\frac{\Delta L}{L_0}\right|_F + \alpha\Delta T = k\frac{\Delta L}{L_0} + \alpha(1-k)\Delta T \qquad \textit{a.18}$$

d'où

$$\rho(T) = \frac{V_{th}(T)}{V(T)} = \rho_0 \frac{(1+\alpha\Delta T)^3}{\left(1+\frac{\Delta L}{L_0}\right)\left(1+k\frac{\Delta L}{L_0}+\alpha(1-k)\Delta T\right)^2} \qquad \textit{a.19}$$

Cette correction est du second ordre lorsqu'il y a densification, mais supprime l'artefact lors du refroidissement.

e. Application

La Figure a.1 et la Figure a.2 permettent de voir l'effet des corrections proposées précédemment (anisotropie et dilatation thermique) :

1. La correction de dilatation seule (équation (a.13)) « récupère » 4.5% (88→92.5%) de densité à T_{max}. de frittage et corrige bien le refroidissement (la densité ne varie presque pas)
2. La prise en compte simple de la dilatation thermique et de l'anisotropie (correction « d'ordre 0 », équation (a.14)) récupère 2.5% (92.5→95%), mais fait apparaître une petite variation de densité au refroidissement.
3. La correction « d'ordre 1 » (équation (a.19)) est faible (moins de 0.3%) mais réduit fortement la densification apparente au refroidissement ; l'écart résiduel peut être dû à la valeur utilisée pour le coefficient α.
4. Il reste un écart résiduel de densité entre la valeur finale déduite du retrait mesuré par dilatométrie et la valeur mesurée par la méthode d'Archimède : il manque 3%.

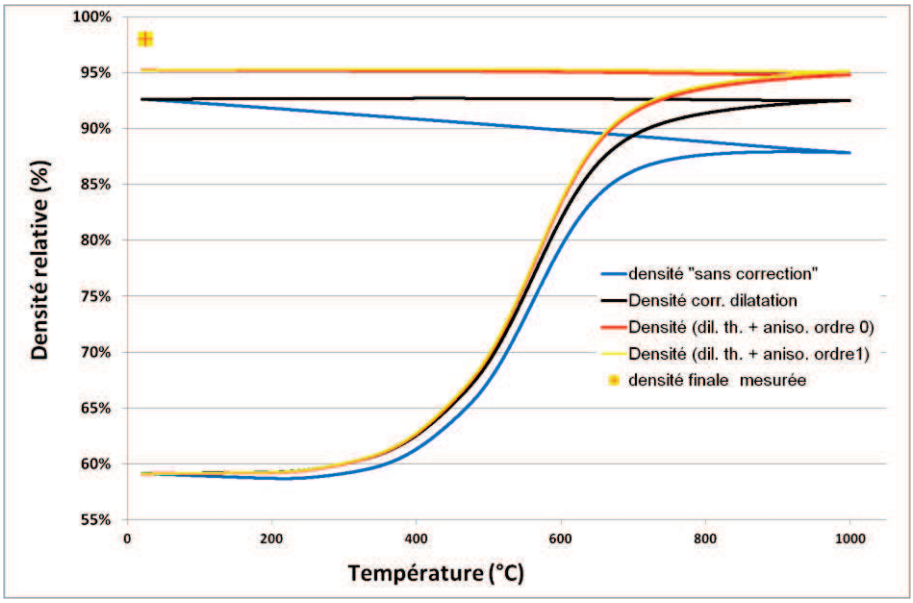


Figure a.1 : **Effet des corrections de dilatation thermique et d'anisotropie sur les courbes de densification en fonction de la température de frittage dans le cas du frittage d'une poudre de nickel pur à 4°C/min jusqu'à 1000°C.**

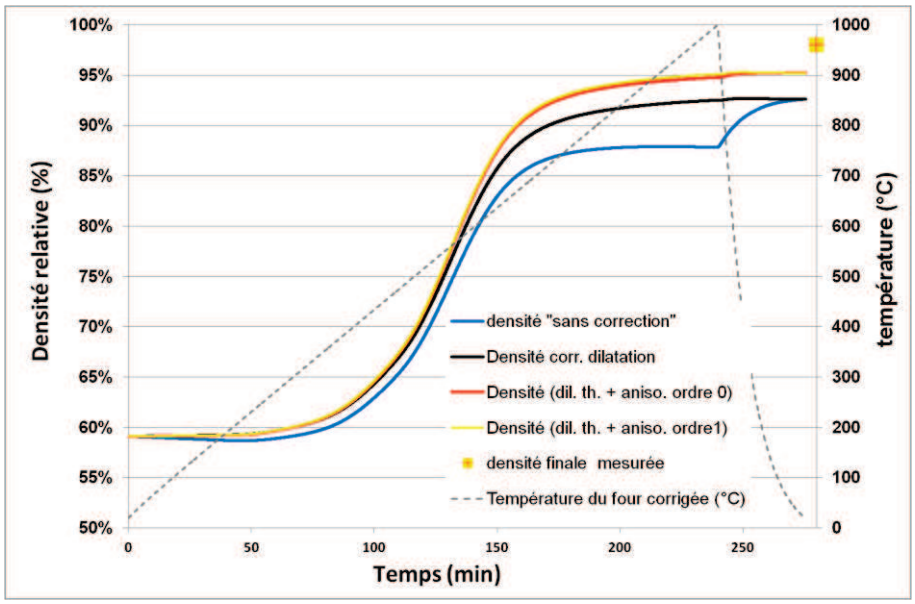


Figure a.2 : **Effet des corrections de dilatation thermique et d'anisotropie sur les courbes de densification en fonction du temps dans le cas du frittage d'une poudre de nickel pur à 4°C/min jusqu'à 1000°C.**

3. Ecart résiduel : calibration

a. Ecart résiduel et causes

Après les corrections précédentes, il reste (souvent) un écart résiduel entre la densité relative finale à froid calculée à partir des courbes dilatométriques et la densité relative mesurée par la méthode d'Archimède sur l'échantillon final (Figure a.3).

Si l'on exclut des variations des mesures dilatométriques en fonction du temps (peu probables car aucune dérive n'est observée en palier) et de la température (peu probables car elles seraient observée aussi sur les échantillons denses et conduiraient à des coefficients de dilatation apparents différents en montée et en descente), les désaccords proviennent des erreurs sur les différentes mesures :

- Mesure de la hauteur initiale L_0
- Mesure de la densité initiale ρ_0 (qui dépend en partie de la précédente)
- Mesure de la densité finale ρ_f (méthode d'Archimède)
- Mesure du retrait ΔL (valeur absolue) : calibration imparfaite ou non linéarité de la réponse sont *a priori* possibles.

Nous supposons par la suite que ρ_0, ρ_f, L_0 sont mesurés avec une précision suffisante, et recherchons donc comment adapter la valeur de ρ calculée à partir d'une **correction du retrait** pour que l'ensemble des données soit cohérent.

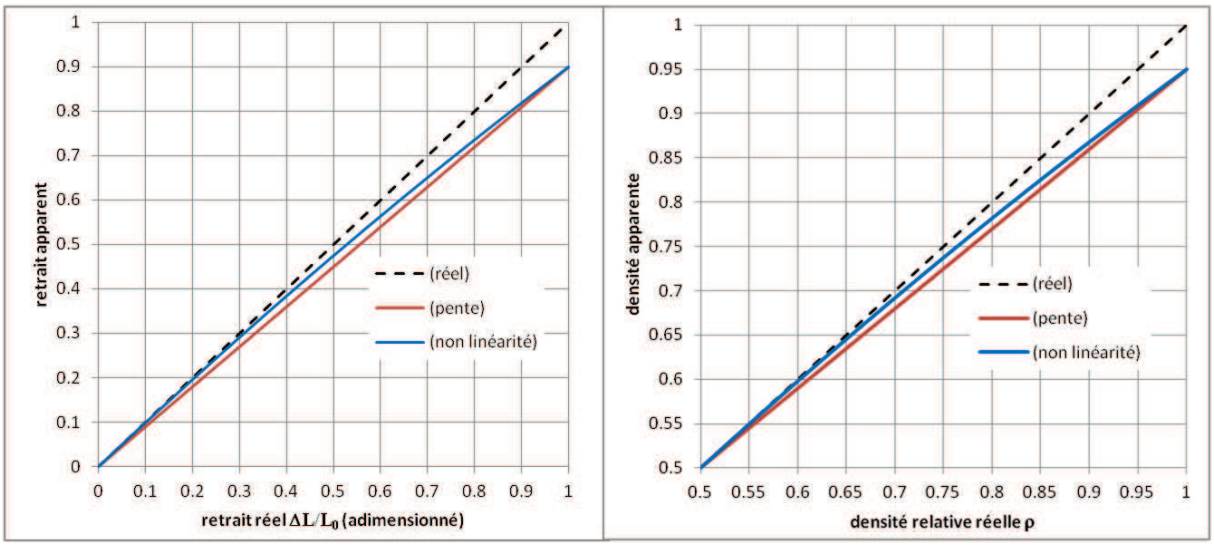


Figure a.3 : Défauts de calibration du dilatomètre (mesure de ΔL) donnant une même erreur sur la densité finale : effet d'une erreur de calibration (pente γ = 1.11) et d'une non-linéarité du premier ordre (β = 0.1), qui correspondent à un même écart final sur le retrait linéaire et la densité **(cas du frittage d'une poudre de nickel pur à 4°C/min jusqu'à 1000°C).**

b. Corrections du retrait ΔL

i. Pente de calibration

On suppose que la calibration du dilatomètre est imparfaite, mais que la mesure est effectivement proportionnelle au déplacement vrai (linéarité de la réponse) [Figure a.3] :

$$\frac{\Delta L_{vrai}}{L_0} = \gamma \frac{\Delta L}{L_0} \qquad \textit{a.20}$$

avec γ proche de l'unité

En substituant dans l'équation (a.19), on obtient la valeur ρ_c (« corrigée », « cohérente ») :

$$\rho_c(T) = \frac{\rho_0 (1+\alpha\Delta T)^3}{\left(1+\gamma\frac{\Delta L}{L_0}\right)\left(1+k\gamma\frac{\Delta L}{L_0}+\alpha(1-k)\Delta T\right)^2} \qquad \textbf{a.21}$$

La valeur de γ est obtenue en cherchant la solution de l'équation $\rho_c final = \rho_f$ (pour ΔT =0), soit :

$$\rho_f = \frac{\rho_0}{\left(1+\gamma\frac{\Delta L_f}{L_0}\right)\left(1+k\gamma\frac{\Delta L_f}{L_0}\right)^2} \qquad \textbf{a.22}$$

ii. Approximation 1 : écart proportionnel au volume

Dans la relation précédente, on utilisait une correction linéaire du retrait ΔL en se calant sur les valeurs initiale et finale de densité mesurées. Comme les corrections restent faibles, on peut utiliser une correction linéaire directement au niveau des valeurs de densité, ce qui conduit à un calcul beaucoup plus simple :

$$\rho_{c1} = \rho_0 + \frac{\rho_f - \rho_0}{\rho_{fd} - \rho_0}(\rho - \rho_0) \qquad \textbf{a.23}$$

Avec ρ_{fd} la valeur finale à froid obtenue à partir des données de dilatométrie par la relation (a.19) (ou éventuellement (a.14)). Cette approximation est *a priori* suffisante, si on se rappelle les autres sources d'erreurs.

iii. Dérive linéaire du retrait mesuré

On peut aussi supposer que la pente de calibration est calibrée avec précision aux faibles déformations, mais qu'il existe une dérive (non-linéarité aux grandes déformations), et la prendre en compte par une correction au premier ordre :

$$\Delta L_{vrai} = \Delta L(1+\beta'\Delta L) \qquad \text{Soit } \frac{\Delta L_{vrai}}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}(1+\beta\frac{\Delta L}{L_0}) \qquad \textbf{a.24}$$

avec $\beta = \beta' L_0$ (remarque : β est sans dimension, mais dépend de L_0)

En substituant dans l'équation (a.19), on obtient :

$$\rho_{c2}(T) = \rho_0 \frac{(1+\alpha\Delta T)^3}{\left(1+\frac{\Delta L}{L_0}(1+\beta\frac{\Delta L}{L_0})\right)\left(1+k\frac{\Delta L}{L_0}(1+\beta\frac{\Delta L}{L_0})+\alpha(1-k)\Delta T\right)^2} \qquad \textbf{a.25}$$

Ou :

$$\rho_{c2}(T) = \rho_0 \frac{(1+\alpha\Delta T)^3}{\left(1+\frac{\Delta L}{L_0}+\beta\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2\right)\left(1+k\frac{\Delta L}{L_0}+k\beta\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2+\alpha(1-k)\Delta T\right)^2} \qquad \textit{a.26}$$

Le paramètre β **est obtenu** en résolvant l'équation suivante :

$$\rho_f = \rho_{2f} = \rho_0 \frac{1}{\left(1+\frac{\Delta L_f}{L_0}+\beta\left(\frac{\Delta L_f}{L_0}\right)^2\right)\left(1+k\frac{\Delta L_f}{L_0}+k\beta\left(\frac{\Delta L_f}{L_0}\right)^2\right)^2} \qquad \textit{a.27}$$

c. Application

(Voir Figure a.4 et Figure a.5)

1. La correction de la pente de calibration [équation (a.21)] apporte le résultat attendu : ensemble cohérent de données, corrigeant un défaut de calibration plausible.
2. La correction de dérive « approx. 1 » [équation (a.23)] donne un résultat assez proche : elle suffit pour obtenir une courbe utilisable et cohérente avec l'ensemble des données.
3. La correction de dérive « approx 2 » [équation (a.25) ou (a.26)] augmente la variation de densité au refroidissement (0.5%). L'hypothèse d'une calibration « parfaite » et d'une dérive étant assez difficile à vérifier, on ne garde ce calcul que pour mémoire et on ne l'utilisera pas.

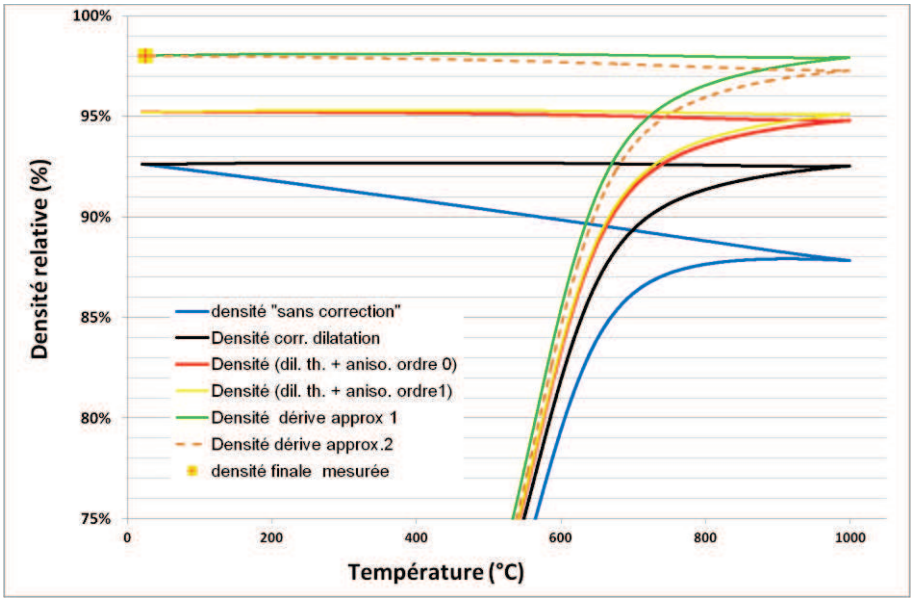


Figure a.4 : Effet des corrections de retrait sur les courbes de densification densité=f(T) et densité=f(t) déjà corrigées de la dilatation thermique et de l'anisotropie ; cas du frittage d'une poudre de nickel pur à 4°C/min jusqu'à 1000°C.

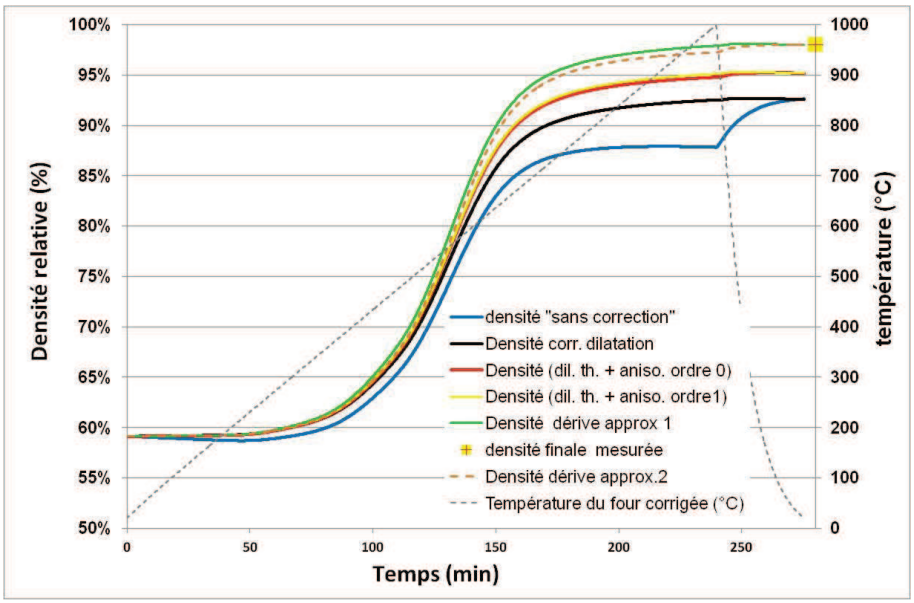


Figure a.5 : Effet des corrections de retrait sur les courbes de densification densité=f(T) et densité=f(t) déjà corrigées de la dilatation thermique et de l'anisotropie ; cas du frittage d'une poudre de nickel pur à 4°C/min jusqu'à 1000°C.

4. Vérification de la dérive et incertitudes de mesure

On peut en fait évaluer directement la dérive en comparant le ΔL brut final du dilatomètre (quand le four est revenu à T ambiante) aux deux mesures de L (L_0 et L_f) faites sur les échantillons au « pied à coulisse électronique ». Sur les 3 essais du tableau 1, qui ont des retraits finaux très proches (1,1mm), on voit que cette « dérive » est loin d'être systématique, et varie de -0,01 à +0,03 mm (-10 à +30 µm pour un retrait total de 1,1 mm). Les mesures de L étant réalisées au pied à coulisse numérique (précision théorique ~0,01 mm mais cylindres « imparfaits »), il est difficile d'affirmer que cette dérive est significative.

Tableau a.1 : Quelques mesures et calculs sur 3 essais.

N°	L_0 (mm)	Φ_0 (mm)	L_f (mm)	Φ_f (mm)	ΔL final (mm)	$\Delta\Phi$ (mm)	Aniso $k=\Delta\Phi/\Delta L$	ΔL final dilato (mm)	dérive (ΔL_{mes} - ΔL_{dil}) (mm)
Ni13A	7.98	8.02	6.91	6.800	-1.07	-1.220	1.140	-1.101752	0.031752
Ni14A	8.03	8.02	6.90	6.795	-1.13	-1.225	1.084	-1.114602	-0.015398
Ni15A	8.02	8.05	6.90	6.815	-1.12	-1.235	1.103	-1.109857	-0.010143

On notera que l'estimation du paramètre d'anisotropie est également sensible à l'incertitude de mesure. Si $\delta L = \delta\Phi = 0{,}01$mm, $\delta\Delta L = \delta\Delta\Phi = 0{,}02$mm $\delta k/k \sim \delta\Delta L/\Delta L + \delta\Delta L/\Delta L \sim 0{,}04$, mais la mesure de L et Φ sur les échantillons finaux déformés présente une incertitude supplémentaire.

On peut enfin noter que la densité initiale ρ_0 est entachée d'une erreur de l'ordre de 3 $\delta L/L$, soit 0,004 (0,4%).

5. Conclusions

- Il faut corriger la dilatation et l'anisotropie. On peut le faire en prenant les valeurs mesurées de coefficient de dilatation (retrait linéaire au refroidissement).

- S'il reste un écart résiduel entre la densité relative calculée et la densité finale mesurée, on peut l'attribuer à une dérive de la mesure (non systématique et non expliquée) du dilatomètre, qui peut être corrigée en « calant » la densité finale calculée sur la densité finale mesurée.
- Les corrections sont sensibles aux incertitudes de mesure, notamment l'anisotropie, pour laquelle on pourrait accepter un écart entre la valeur « brute » mesurée de k et la valeur utilisée (typiquement+/-15 à 10 %).
- Il serait sans doute préférable d'appliquer les formules de calcul de densité à partir de la densité finale ρ_f (mesure Archimède), plus précise *a priori* que celle de ρ_0 (dimensions).
- La correction de dérive ne s'impose que si l'écart résiduel est supérieur aux incertitudes de mesure.

Annexe 2 : Cavité monomode résonante

La Figure a.6 décrit les éléments constitutifs de la cavité monomode résonante. Le tube en quartz, transparent aux micro-ondes et entourant l'échantillon à chauffer, permet de travailler sous atmosphère contrôlée et sous flux de gaz.

Le **guide d'onde** standard pour le mode de propagation TE_{10} (cf. Partie A.I.1.c), à la fréquence f de 2,45 GHz, est le guide WR 340 qui a pour section interne $a \ x \ b$ avec a = 86,36 mm et b = 43,18 mm. A ces dimensions données correspond une longueur d'onde de coupure $(\lambda_c)_{10} = 2a = 172,72\ mm$. Sachant qu'à cette fréquence, la longueur d'onde d'excitation λ_e est :

$$\lambda_e = \frac{2.\pi.c}{\omega} = \frac{c}{f} = 122{,}36\ mm \qquad \textbf{a.28}$$

On en déduit la longueur d'onde guidée λ_g par la relation fondamentale de la propagation guidée (Cf. Partie A.I.1.c) :

$$\lambda_g = \sqrt{\frac{\lambda_e^2.\lambda_c^2}{\lambda_c^2 - \lambda_e^2}} = 173{,}37\ mm \qquad \textbf{a.29}$$

L'antenne et le guide d'onde associé permettent la propagation d'une onde transverse électrique à polarisation verticale (mode TE). Les parois métalliques intérieures sont en laiton pour limiter les pertes ohmiques et assurer ainsi une transmission quasi sans pertes de l'onde par réflexion sur les parois.

Le guide d'onde utilisé est d'une longueur totale de 215 mm et chacune de ses parois, parallèles au plan (xOz), est fendue longitudinalement. Ceci permet de faire glisser manuellement l'iris, correspondant à une plaque en cuivre fendu verticalement, selon (Oz) sur une longueur de 79 mm.

La **cavité centrale**, placée dans le prolongement du guide d'onde, présente une section interne identique et une longueur de 160 mm. L'intérieur de celle-ci est également en laiton pour limiter les pertes ohmiques. Cette cavité centrale présente deux ouvertures circulaires centrées de 56 mm de diamètre sur chacune des faces parallèles au plan (xOz). Le tube en quartz, dans lequel l'échantillon à chauffer est placé, traverse cette cavité par ces deux orifices ; le tube est fermé à ces deux extrémités par des brides spécifiques (étanchéité, atmosphère contrôlée) et par une fenêtre en quartz ou en ZnSe au niveau de la partie haute pour permettre la mesure de température au niveau de l'échantillon.

Le **piston court-circuit** ferme la cavité par une paroi conductrice réfléchissant l'onde incidente. La position de cette paroi métallique, sur laquelle le champ électrique E s'annule, est ajustable manuellement sur une distance de 130 mm, permettant ainsi de déplacer les positions des maxima des champs électrique et magnétique, et d'ajuster la résonance.

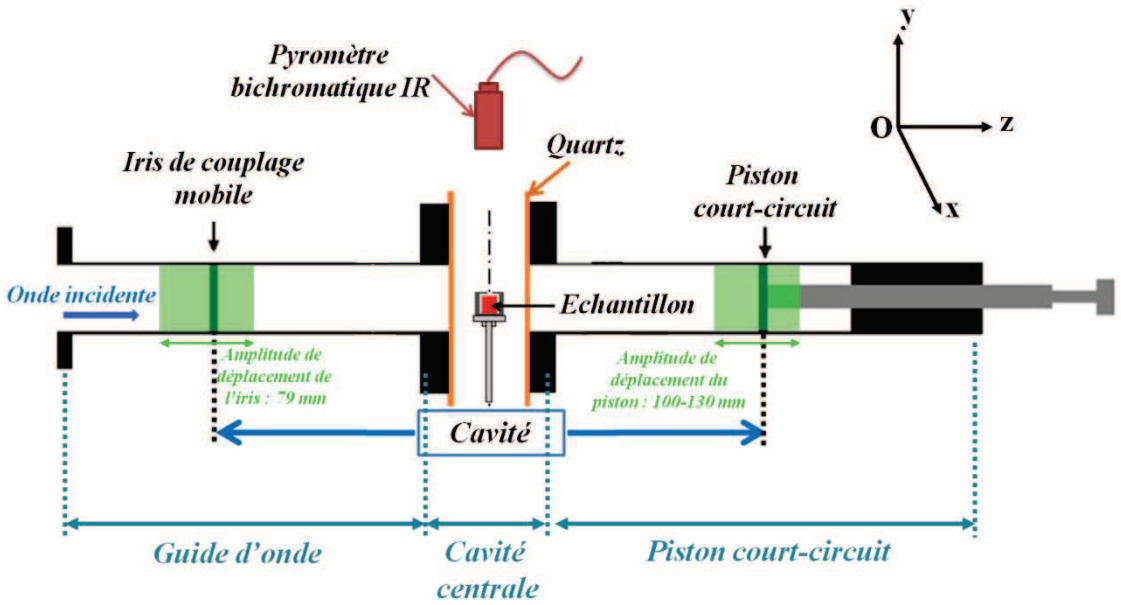


Figure a.6 : Coupe longitudinale de la cavité monomode résonante (selon le plan (yOz)).

Une cavité monomode résonante présente deux avantages particuliers :

- possibilité d'imposer une configuration spatiale particulière du champ électromagnétique (« monomode » : onde stationnaire) ;
- accumulation d'énergie pour le chauffage de l'échantillon (phénomène de résonance).

Les amplitudes de déplacement de l'iris et du piston ainsi que leur position par rapport au centre de la cavité permettent de faire varier la longueur de la cavité (distance L entre l'iris et le piston) entre L_{min} = 294 mm et L_{max} = 505 mm. Ces valeurs nous permettent ainsi de définir les valeurs que peut prendre l'indice p du mode de propagation guidée TE_{10P}, connaissant la valeur de $\lambda_g/2$ (= 86,36 mm). Les conditions de résonance sont vérifiées lorsque la distance $L \approx p.\lambda_g/2$, p étant l'indice du mode de propagation (Tableau a.2)

Tableau a.2 : Conditions de résonance : indice p et longueur de cavité correspondante

Indice *p*	3	**4**	**5**	6
L (mm)	259,08	**345,44**	**431,80**	518,16

Compte-tenu de L_{min} et L_{max}, seuls les modes $\mathbf{TE_{104}}$ et $\mathbf{TE_{105}}$ sont autorisés dans notre cavité. Si on place l'iris et le piston à égale distance du centre de la cavité (Figure a.7) :

- lorsque p est pair (mode TE_{104}), le champ magnétique H est maximum au centre de la cavité ;
- lorsque p est impair (mode TE_{105}), le champ électrique E est maximum au centre de la cavité (et le champ H est minimum).

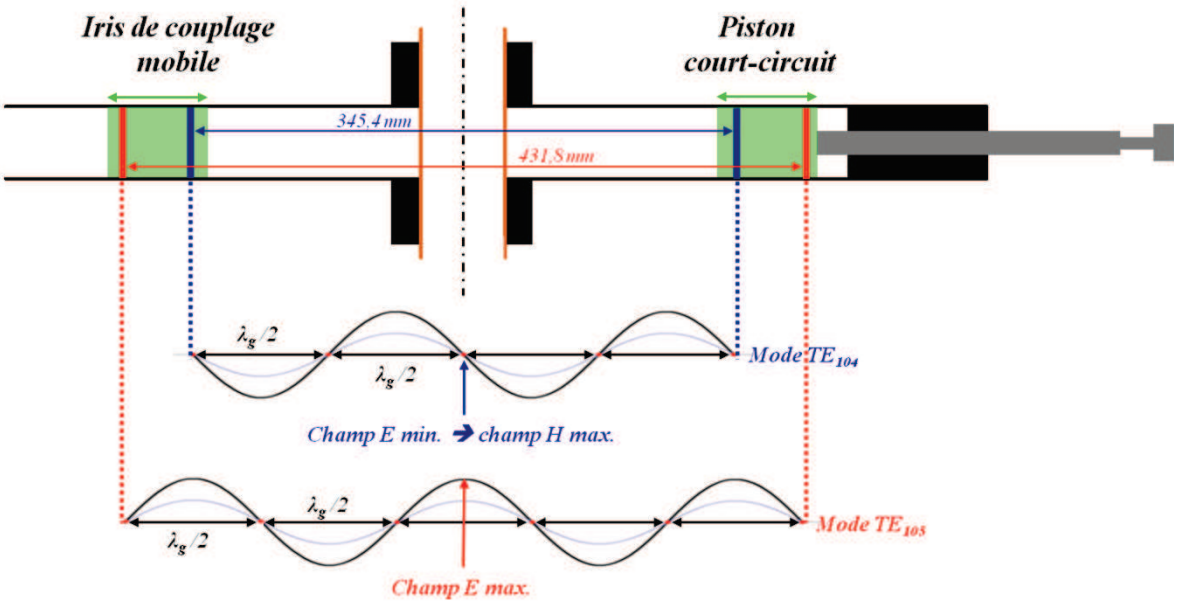
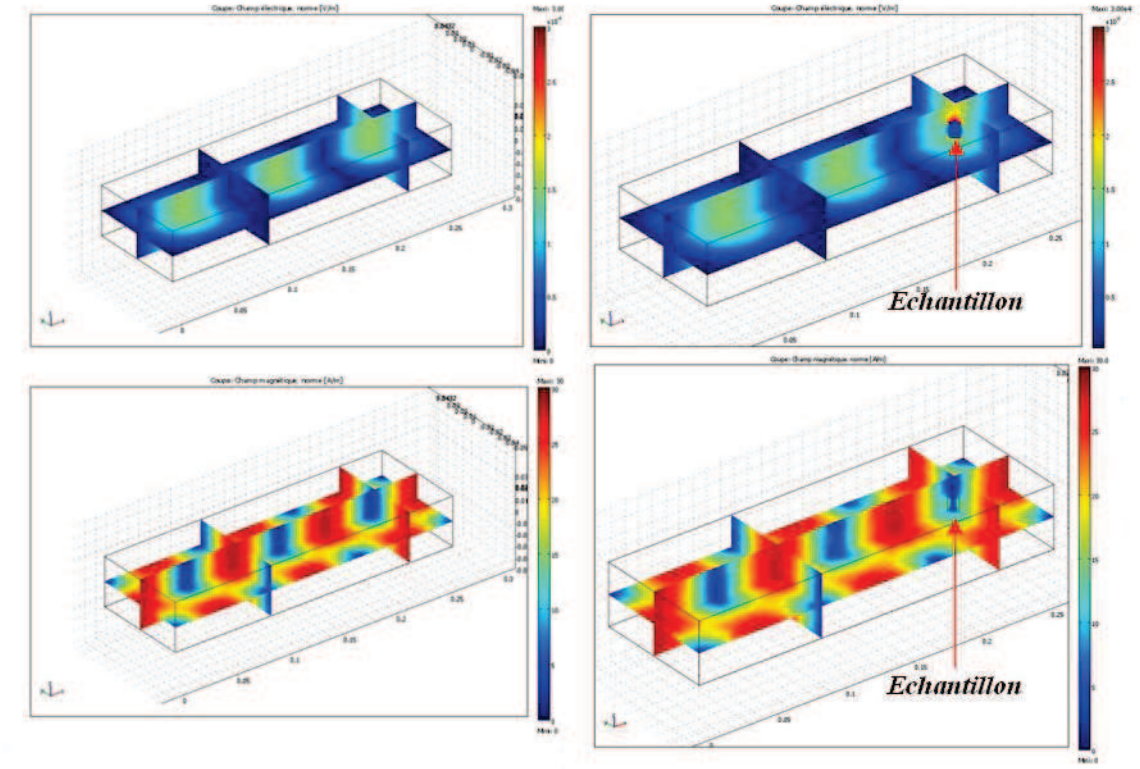


Figure a.7 : Cavité et champ électrique de l'onde stationnaire à la résonance pour les modes TE_{104} (champ magnétique maximum au centre de la cavité) et TE_{105} (champ électrique maximum au centre).

La Figure a.7 est toutefois une description idéale du champ électromagnétique dans la cavité et ne correspond pas exactement à la réalité d'une expérience de frittage. En effet, la distribution du champ électromagnétique dans la cavité peut être perturbée par de nombreux paramètres. Parmi ceux-ci, le plus important (Figure a.8) est la présence des matériaux introduits dans la cavité (tube en quartz, échantillon, suscepteur, support…) dont l'effet dépend de leur permittivité ($\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$) Le champ EM peut également être perturbé par les pertes par rayonnement des ouvertures et des différentes liaisons iris/guide/cavité/piston mais aussi par les pertes par conduction dans les parois non parfaites de la cavité. La première conséquence de ces différentes sources de perturbation du champ EM est une modification sensible de la longueur L de la cavité à la résonance : les positions de l'iris et du piston doivent alors être ajustés (de quelques millimètres à quelques centimètres) pour conserver la résonance ou s'en éloigner.

Expérimentalement, la position de départ de l'iris ainsi que celle du piston court-circuit ont été choisies en fonction des précédentes expériences de frittage par micro-ondes effectuées [CHA09a] et de la configuration de chauffage sélectionnée (direct ou hybride, présentée ci-dessous). La Figure a.9 résume les positions de l'iris et du piston court-circuit imposées lors des expériences de frittage micro-ondes direct ou hybride réalisées par la suite. Lors de ces essais, la position du piston court-circuit est ajustée (entre 227 et 223 mm) afin de contrôler la montée en température (vitesse de chauffage) en s'éloignant plus ou moins des conditions de résonance pour ajuster l'énergie emmagasinée dans la cavité au besoin, tout en restant à puissance incidente constante. Cette technique avait été mise au point par S. Charmond [CHA09a]. Bien qu'il soit difficile de déterminer de manière exacte la configuration spatiale du champ dans la cavité du fait de nombreuses perturbations possibles, d'après la position du piston court-circuit par rapport à l'échantillon, les essais ont été réalisés en champ électrique dominant.



a) b)

Figure a.8 : Distribution des champs électromagnétiques dans la cavité : (a) cavité vide ; (b) avec un échantillon (avec une permitivité relative de 10) dans la cavité [BOU10].

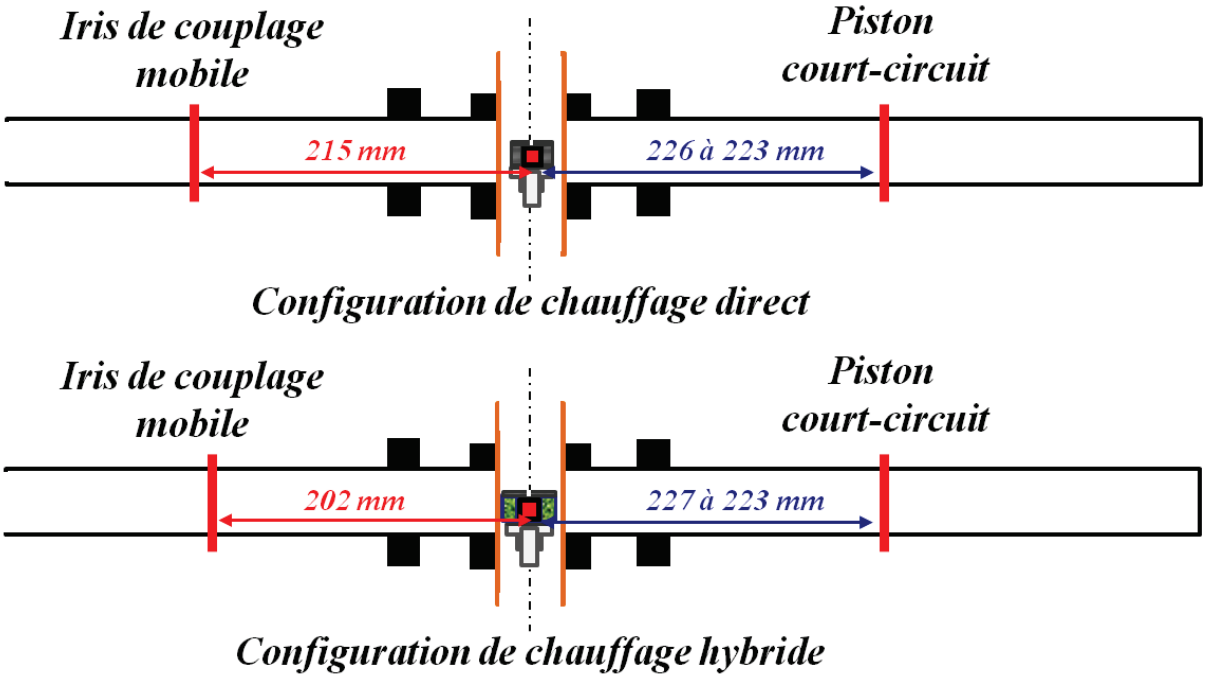


Figure a.9 : Résumé des conditions expérimentales de frittage par micro-ondes (positions de l'iris et du piston court-circuit) en configuration de chauffage direct (a) et hybride (b).

Annexe 3 : Diagrammes d'Arrhenius, poudres céramiques.

Les diagrammes d'Arrhenius pour les vitesses de densification des poudres céramiques étudiées, obtenus en utilisant la méthode de Wang et Raj [WAN90], sont présentés ci-dessous. La pente des courbes permet de calculer l'énergie d'activation apparente pour le frittage à différents états de frittage de l'échantillon, c'est-à-dire à différentes valeurs de la densité relative.

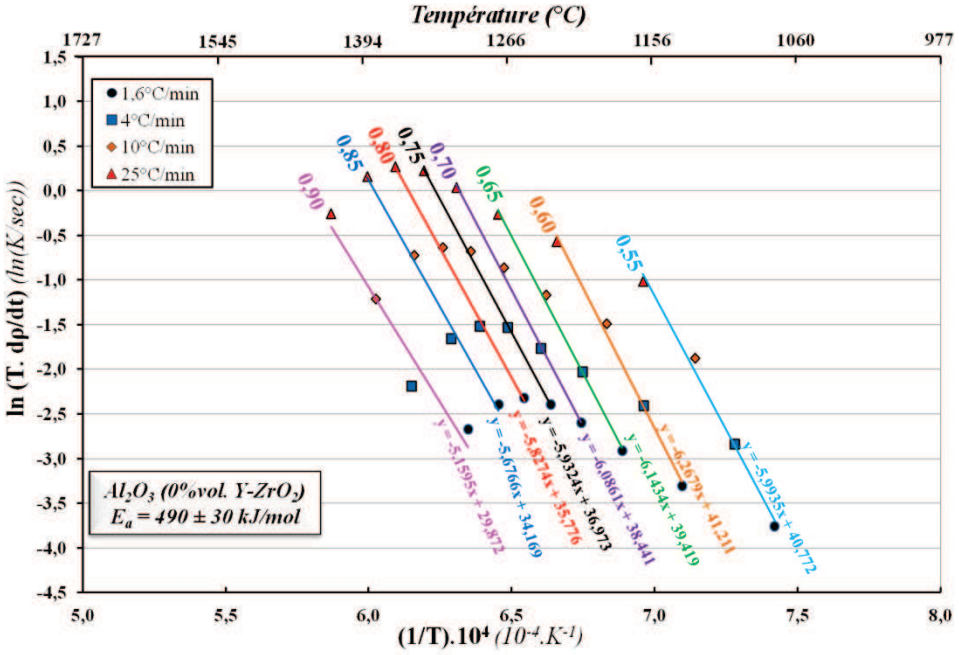


Figure a.10 : Diagramme d'Arrhenius obtenu pour la poudre d'alumine α pure (110 nm) lors d'essais de frittage à vitesses de chauffage constantes.

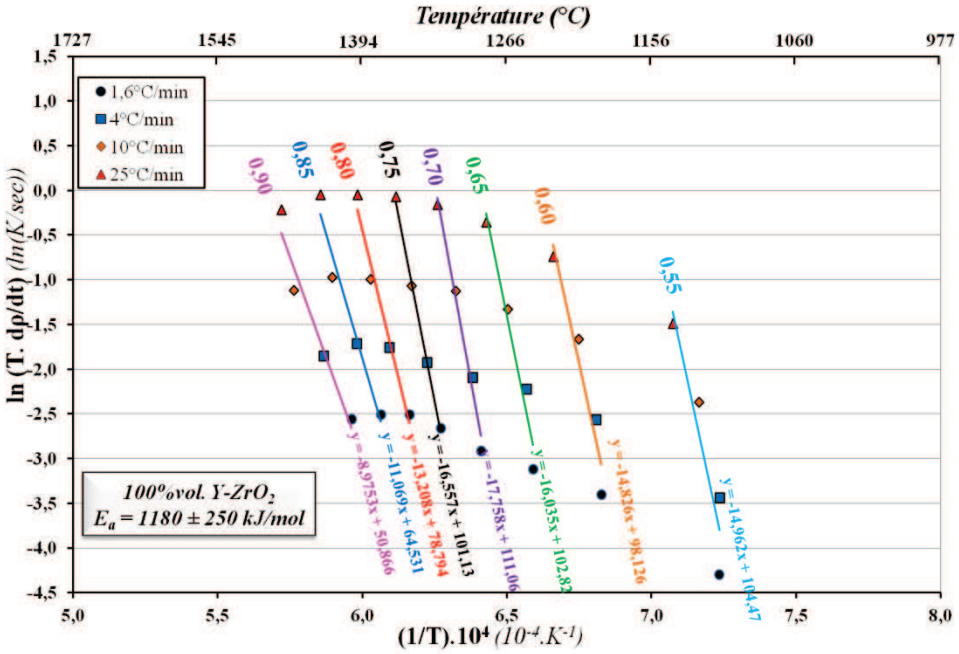


Figure a.11 : Diagramme d'Arrhenius obtenu pour la poudre de zircone pure (30 nm) lors d'essais de frittage à vitesses de chauffage constantes.

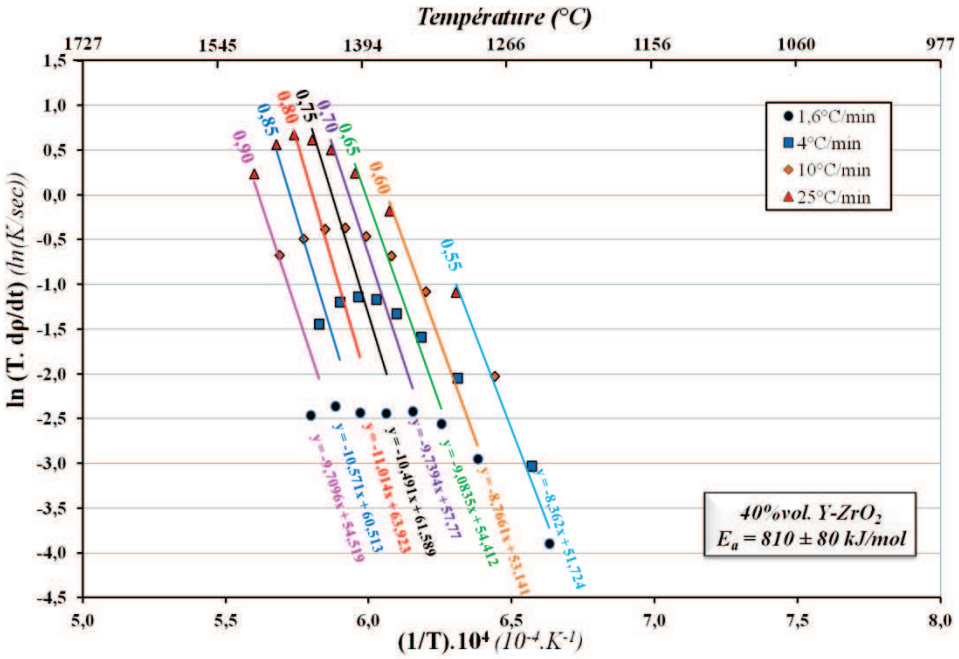


Figure a.12 : Diagramme d'Arrhenius obtenu pour le mélange Al_2O_3-ZrO_2 à 40%vol. Y-ZrO_2 lors d'essais de frittage à vitesses de chauffage constantes.

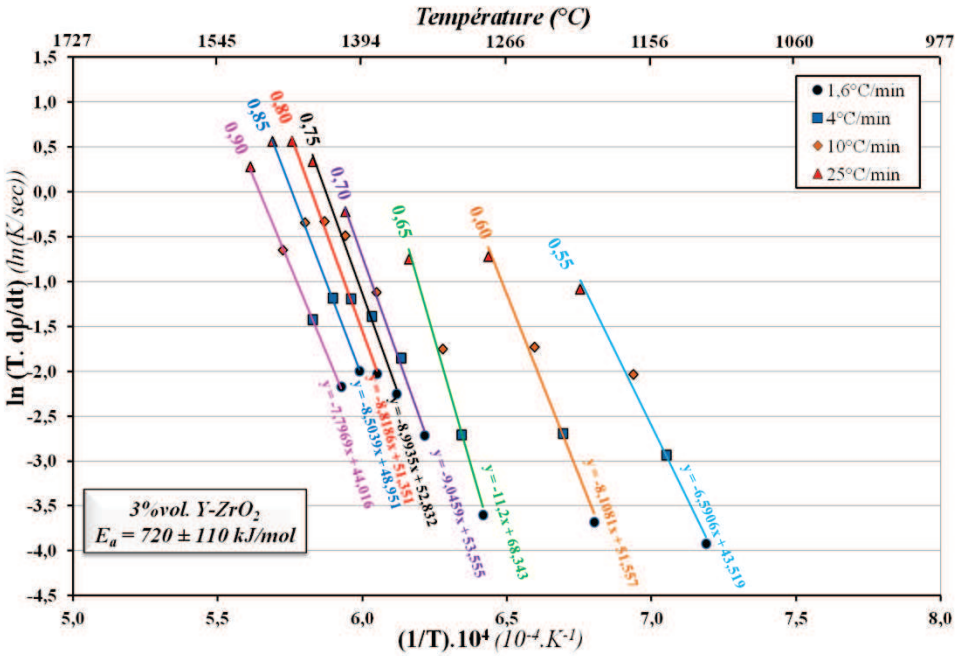


Figure a.13 : Diagramme d'Arrhenius obtenu pour le mélange Al_2O_3-ZrO_2 à 3%vol. Y-ZrO_2 lors d'essais de frittage à vitesses de chauffage constantes.

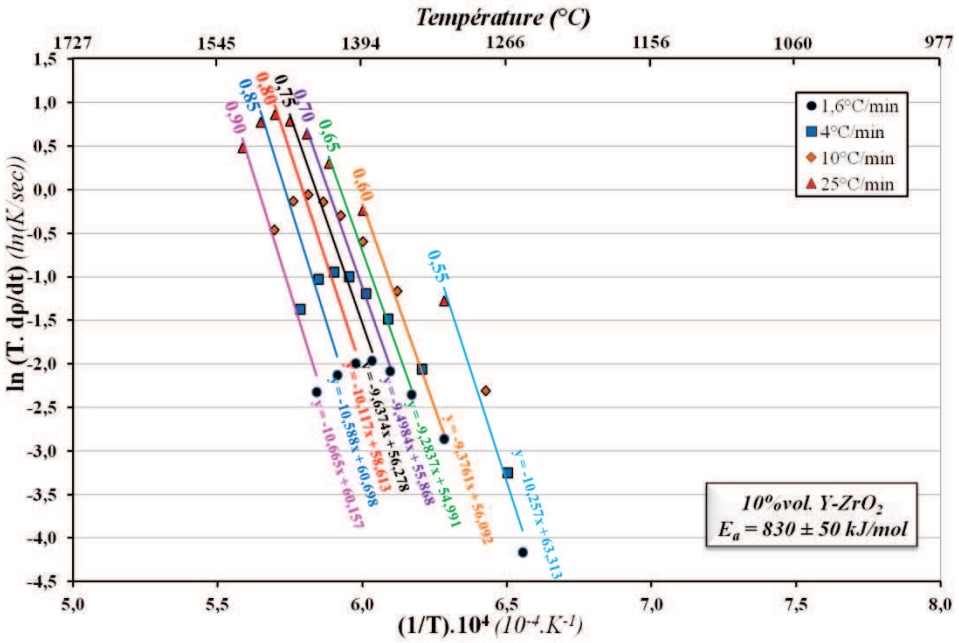


Figure a.14 : Diagramme d'Arrhenius obtenu pour le mélange Al_2O_3-ZrO_2 à 10%vol. Y-ZrO_2 lors d'essais de frittage à vitesses de chauffage constantes.

FRITTAGE ULTRARAPIDE NATUREL : CHAUFFAGE PAR MICRO-ONDES ET PAR INDUCTION

Les techniques de frittage ultrarapide « naturel » (sans charge) comme le frittage par micro-ondes ou par induction présentent de nombreux avantages. Toutefois, le développement de ces techniques passe par une compréhension et une maitrise des mécanismes mis en jeu. A la fois similaires et complémentaires, ces procédés de chauffage-frittage ont été étudiées par une approche expérimentale afin d'approfondir les connaissances dans le domaine du Frittage Ultrarapide Naturel (FUN).

Au cours de cette thèse, l'étude du frittage par micro-ondes de composites céramiques Al_2O_3-(Y)ZrO_2 (3 à 40%vol.) a été menée parallèlement à celle du frittage par induction d'une poudre métallique micronique de nickel. La démarche expérimentale adoptée a consisté à réaliser des expériences de frittage à vitesses de chauffage imposées (de 25 à 1000°C/min) sur ces matériaux modèles et des pièces de petites dimensions, en se référant aux comportements en frittage conventionnel tant au niveau macroscopique qu'au niveau microscopique.

MOTS-CLES :
Frittage ultrarapide naturel, micro-ondes, induction, cavité monomode, interaction directe avec la matière, composites alumine-zircone yttriée (Al_2O_3-(Y)ZrO_2), poudre de nickel, pyrométrie IR.

ULTRAFAST PRESSURELESS SINTERING: MICROWAVE OR INDUCTION HEATING

The techniques of ultrafast pressureless sintering as microwave or induction sintering offer many advantages. However, the development of these techniques requires an understanding and a control of the mechanisms involved. Both similar and complementary, these processes of heating-sintering have been studied by an experimental approach to increase knowledge in the field of Ultrafast Pressureless Sintering.

In this thesis, the study of microwave sintering of Al_2O_3-(Y)ZrO_2 composites has been conducted in parallel with induction sintering of a submicronic nickel powder. The experimental approach used consisted in carrying out sintering experiments at imposed heating rates (from 25 to 1000°C/min) on chosen materials and small parts, referring to conventional sintering behavior at the macroscopic and microscopic scale.

KEYWORDS:
Ultrafast pressureless sintering, microwave, induction, alumina-yttria stabilized zirconia composites (Al_2O_3/Y-ZrO_2), nickel powder, infrared pyrometry.

Laboratoire de **S**cience et **I**ngénierie des **Ma**tériaux et **P**rocédés (**SIMaP**)
UMR 5266 CNRS / Grenoble INP / UJF
101 rue de la Physique
BP46 Domaine Universitaire, Site Ampère
F-38402 Saint Martin d'Hères